

507, 969

(12) NACH DEM VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



15 SEP 2004

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078378 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 51/43**,
57/04

Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE). **DEGUSSA AG**
[DE/DE]; Bennigsen-Platz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02753

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2003 (17.03.2003)

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **NORDHOFF, Stefan**
[DE/DE]; Verdistrasse 13, 45657 Recklinghausen (DE).
BALDUF, Torsten [DE/DE]; Oppauer Strasse 10, 45772
Marl (DE). **BUB, Günther** [DE/DE]; Kampstrasse 97,
45772 Marl (DE). **FORNIKA, Roland** [DE/DE]; Sebas-
tian-Bach-Strasse 22, 48249 Dülmen (DE). **MOSLER,**
Jürgen [DE/DE]; Brüsseler Strasse 23, 44577 Cas-
trop-Rauxel (DE). **RATHKE, Thomas** [DE/US]; 127
Morningside Drive, Mandeville, LA 70448 (US). **KOBUS,**
Axel [DE/DE]; Gräfin Imma-Strasse 119, 44797 Bochum
(DE). **THONG, Dennis** [MY/DE]; J.-Brahms-Strasse 63,
45772 Marl (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

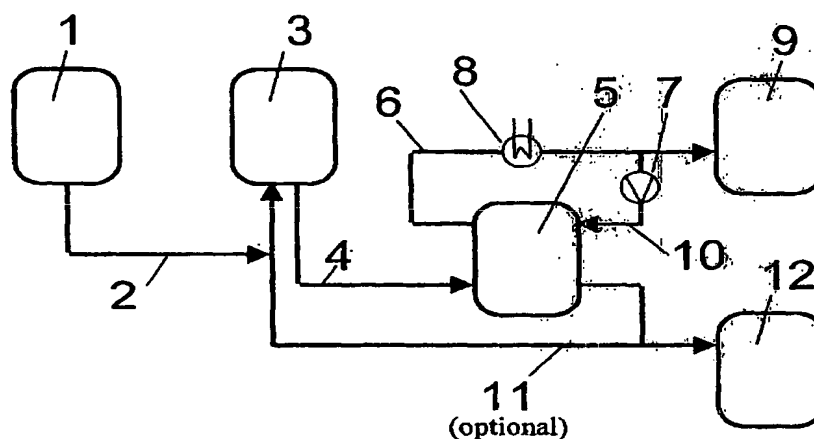
(30) Angaben zur Priorität:
102 11 686.5 15. März 2002 (15.03.2002) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von**
US): **STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG** [DE/DE];

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** (METH)ACRYLIC ACID CRYSTAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF AQUE-
OUS (METH)ACRYLIC ACID

(54) **Bezeichnung:** (METH)ACRYLSÄUREKRISTALL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND AUFREINIGUNG
VON WÄSSRIGER (METH)ACRYLSÄURE



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the purification of a composition comprising (meth)acrylic acid, at least one impurity and water, wherein the composition has a water content ranging from 0.55 to 90, in relation to said composition, in a purified phase, containing (meth)acrylic acid and at least one impurity, whereby in the purified phase the amount of the at least one impurity is less than 7 wt. % in relation to the methacrylic acid in the purified phase, consisting of one stage. The inventive method comprises the following steps: a) (meth)acrylic acid is crystallized out of the composition, forming a solution containing a mother liquor and (meth)acrylic crystals; b) (meth)acrylic acid crystals are separated from the mother liquor; c) at least one part of the separated (meth)acrylic acid crystals is melted to form a melt; and d) one part of the melt is returned to step a) or b). The non-returned part of the melt is provided in the form of a separated (meth)acrylic acid. The invention also relates to a device for the production of pure (meth)acrylic acid, a device for the polymerization of (meth)acrylic acid, (meth)acrylic acid or polymers which can be obtained from said methods, the use thereof and substances containing said (meth)acrylic acid or polymers.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/078378 A1



(74) **Anwalt:** HERZOG, Martin; PATENTANWÄLTE
KAHLHÖFER NEUMANN HERZOG FIESSER, Karl-
strasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung ist auf Verfahren zur Aufreinigung von einer Zusammensetzung beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens eine Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90, bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist zu einer gereinigten Phase, beinhaltend (Meth)Acrylsäure und mindestens eine Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens einer Verunreinigung weniger als 7 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase, beinhaltet, aufweisend eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst: a) (Meth)Acrylsäure wird aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Suspension, beinhaltend eine Mutterlauge und (Meth)Acrylsäurekristalle, auskristallisiert; b) (Meth)Acrylsäurekristalle werden von der Mutterlauge abgetrennt; c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle wird zu einer Schmelze aufgeschmolzen; und d) ein Teil der Schmelze wird dem Schritt a) oder dem Schritt b) zurückgeführt und wobei der nicht zurückgeführte Teil der Schmelze als eine abgetrennte (Meth)Acrylsäure vorliegt, eine Vorrichtung zur Herstellung von reiner (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Polymerisation von (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäure bzw. Polymere, erhältlich aus diesen Verfahren, deren Verwendung und diese beinhaltende Stoffe gerichtet.

**(Meth)Acrylsäurekristall und Verfahren zur Herstellung
und Aufreinigung von wässriger (Meth)Acrylsäure**

Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur
5 Aufreinigung einer (Meth)Acrylsäure beinhaltenden Zu-
sammensetzung, eine Vorrichtung zur Herstellung von
reiner (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Polymeri-
sation von (Meth)Acrylsäure), (Meth)Acrylsäure bzw. Po-
lymere, erhältlich aus diesen Verfahren, deren Verwen-
10 dung und diese beinhaltende Stoffe gerichtet.

„(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbin-
dungen mit den Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und
„Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindungen ist die
15 Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure zu hohen Reinhei-
ten von bis zu >99,9 Gew.-% ist für deren Einsatz in
Polymeren häufig erwünscht. So wird beispielsweise im
20 Hygienebereich im Falle von Superabsorbern auf Basis
von Polyacrylaten gefordert, dass bestimmte Nebenpro-
dukte nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein
dürfen.

Als eine Alternative zur Herstellung von hochreinen or-
25 ganischen Substanzen ist die Kristallisation zu nennen.

Technisch kommen dabei insbesondere zwei Verfahren zur Anwendung, die Suspensionskristallisation und die Schichtkristallisation (Wintermantel et al., Chem. Ing. Tech. 1991, 63, 881-891; Steiner et al., Chem. Ing. Tech. 1985, 57, 91-102).

Oft reicht allerdings ein Kristallisationsschritt alleine nicht aus, um Nebenprodukte hinreichend gut aus oder von den Kristallen zu entfernen, da Mikroeingänge von Mutterlaugen oder Einbau von Verunreinigungen an Kristallfehlstellen etc. unter endlichen Kristallwachstumsbedingungen nicht auszuschließen sind. Auch das Anhaften von Mutterlauge auf dem Kristall kann die Reinheit der Produkte verschlechtern.

15

Aus diesem Grund werden die erzeugten Kristalle häufig, insbesondere im Falle einer Kristallsuspension, nach der Trennung von der Mutterlauge mit Waschflüssigkeiten gewaschen und/oder die Kristalle werden bei Schicht- bzw. Suspensionskristallisation einem Schwitzprozess unterzogen, bei dem Verunreinigungen jeglicher Art ggf. abgereichert werden können. Kontinuierlich kann ein solcher Prozess in sogenannten Waschkolonnen durchgeführt werden. Eine Übersicht bietet hier die Dissertation von Poschmann (Zur Suspensionskristallisation organischer Schmelzen und Nachbehandlung der Kristalle durch Schwitzen und Waschen, Diss. Uni. Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1996).

Die EP0616998 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von >99,9 Gew.-%iger Acrylsäure ausgehend von vorgereinigtem Produkt mit einem Acrylsäuregehalt von 97,771 Gew.-%. Der Reinigungseffekt wird durch ein Zusammenwirken von dynamischen und statischen Schichtkristallisationsverfahren erreicht. Als finales Kristallisationsorgan findet hier eine sogenannte Fallfilmkristallisation Anwendung. Das Betreiben einer derartigen Anlage ist nur diskontinuierlich möglich und bedingt durch die vielen Prozesszyklen, die zum Erhalt der entsprechenden Reinheiten notwendig sind, einen hohen apparativen wie logistischen Aufwand und einen vergleichsweise hohen Energieaufwand.

15

Aus WO99/14181 ist bekannt, Roh-(Meth)Acrylsäure zur Reinigung in einem ersten Schritt zu kristallisieren und in einem zweiten Schritt ggf. mittels Waschkolonnen aufzuarbeiten. Das dort offenbarte Verfahren geht direkt von den Kondensationsprodukten der katalytischen Gasphasenoxidation zur Erzeugung von (Meth)Acrylsäure aus. Bei diesem Verfahren wird beschrieben, dass die nach dem Waschen und Abtrennen der Kristalle entstehende Mutterlauge in die Kondensationsstufe zurückgeführt wird. Mittels dieses Verfahrens erhielt man aus 90,972 Gew.-%iger Acrylsäure ein Produkt mit einer Reinheit von 98,8816 Gew.-%. Dies ist für manche technischen Anwendungen jedoch nicht ausreichend. So bildet gerade

25

der Gehalt an Inhibitoren und Aldehyden in der reinen (Meth)Acrylsäure eine kritische Größe, die bei Überschreitung z.B. in den nachgeschalteten Polymerisationsverfahren für Nachteile sorgt.

5

Von Nienrood et al. wurde beschrieben, dass Acrylsäure durch Suspensionskristallisation und anschließende Behandlung in einer hydraulischen Waschkolonne gut aufgereinigt werden kann (sogenanntes TNO-Verfahren; Proc. Bremer International Workshop on Industrial Crystallization, Bremen, 1994, Hrsg.: J. Ulrich, S.4-11; Purification Potential of Suspension Growth Melt Crystallization, Proc. 4th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Bremen, 1997, Hrsg.: J. Ulrich, Aachen Shaker Verlag, S.139-145). Die bei diesen Untersuchungen eingesetzte Acrylsäure wurde von Aldrich bezogen und hatte eine Reinheit von 99,75 Gew.-%. Sie ließ sich mittels dieses Verfahrens auf eine Reinheit von 99,97 Gew.-% aufreinigen. Nicht offenbart wurde jedoch der Einsatz von Acrylsäure mit geringeren Reinheiten.

Bei bisherigen Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure wird üblicherweise die in einem (Meth)Acrylsäurereaktor gewonnene und anschließend in einem Quenchabsorber in Wasser gelöste (Meth)Acrylsäure einem aufwendigen Destillationsverfahren, in denen zum

Teil der Einsatz von Schleppmitteln wie Toluol erforderlich ist, unterzogen, um anschließend durch einen Kristallisationsvorgang hohe Reinheitsgrade zu erzielen. Nachteilig von Destillationsverfahren für
5 (Meth)Acrylsäure ist, dass die (Meth)Acrylssäure während des Destillationsvorgangs thermisch belastet wird, wodurch sich, z.B. durch eine teilweise (Vor)Polymerisation, ihre Eigenschaften verändern.

10 Allgemein liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile durch die Bereitstellung geeigneter technischer Lehren zu überwinden.

15 Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Aufgabe soll ein Verfahren zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure angegeben werden. Dabei sollte das Verfahren in Bezug auf
20 die (Meth)Acrylsäure schonend, im technischen Maßstab gut anwendbar und deshalb vom ökonomischen wie ökologischen Standpunkt den Verfahren des Standes der Technik überlegen sein. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang ein hervorragendes Aufreinigungsvermögen, bei Ein-
25 haltung hoher ökologischer und ökonomischer Anforderungen zu nennen.

Zudem lag eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine Vorrichtung zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die eine
5 Aufreinigung von verunreinigter (Meth)Acrylsäure zu höchster Reinheit bei einem geringen Energieaufwand und störungsfreien und umweltschonenden Betrieb ermöglicht.

Ferner lag der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein
10 Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, wobei bei der Herstellung und insbesondere bei der Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure die Gefahr, das es zu unkontrollierter Polymerisation von (Meth)Acrylsäure kommt, verringert wird.

15

Außerdem bestand eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die zur Stabilisierung der (Meth)Acrylsäure zwischen Herstellung und Weiterverarbeitung der (Meth)Acrylsäure notwendige Menge an Stabilisatoren zu verringern.

20

Auch war es Aufgabe, eine weitere Verwendung der Vorrichtung zur Herstellung der (Meth)Acrylsäure bzw. eine ihrer Komponenten anzugeben, in denen die Gefahr der ungewünschten und unkontrollierten Polymerisation der
25 (Meth)Acrylsäure gering ist.

Ferner lag eine Aufgabe darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, mit der wässrige Lösungen von möglichst reiner (Meth)Acrylsäure hergestellt werden können. Diese Aufgabe stellt sich insbesondere vor dem Hintergrund, dass bei der Herstellung von (Meth)Acrylsäure beinhaltenden Polymeren oftmals wässrige (Meth)Acrylsäuren in Lösungs- Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen eingesetzt werden. Hierbei ist es von Interesse, dass der Energieaufwand, der mit Lösungsmittelwechseln in den einzelnen Syntheseschritten von der Monomersynthese bis zur Polymerisation verbunden ist, möglichst gering gehalten wird.

Zudem lag eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine wässrige (Meth)Acrylsäure-Phase zur Verfügung zu stellen, die eine vergleichsweise hohe Wasserkonzentration bei möglichst hoher (Meth)Acrylsäure-Reinheit aufweist. Derartige wässrige Acrylsäurephasen sind insofern vorteilhaft, weil diese ohne einen weiteren Verdünnungsschritt unmittelbar in die wässrige Polymerisation von absorbierenden Polymeren eingesetzt werden können. Auf diese Weise wird die bisher übliche destillative Abtrennung von Wasser, gefolgt von der Aufreinigung der Acrylsäure und einem erneuten Zusatz von Wasser zur Polymerisation des wasserabsorbierenden Polymers um einen Schritt verkürzt.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Aufreinigung einer Zusammensetzung beinhaltend

(Meth)Acrylsäure, mindestens eine Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90, vorzugsweise von 7 bis 50 und besonders bevorzugt von 10 bis 25, oder auch von 10 bis 5 85, vorzugsweise von 15 bis 80, besonders bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist zu einer gereinigten Phase, beinhaltend (Meth)Acrylsäure und mindestens eine Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens 10 einer Verunreinigung weniger als 7 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase, beinhaltet, aufweisend eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:

- a) (Meth)Acrylsäure wird aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Suspension, beinhaltend eine Mutterlauge und (Meth)Acrylsäurekristalle, auskristallisiert; 20
- b) (Meth)Acrylsäurekristalle werden von der Mutterlauge abgetrennt;
- c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle wird zu einer Schmelze aufgeschmolzen; und 25
- d) ein Teil der Schmelze wird dem Schritt a) oder dem Schritt b), vorzugsweise

Schritt b), zurückgeführt und wobei der nicht zurückgeführte Teil der Schmelze als eine abgetrennte (Meth)Acrylsäure vorliegt.

5

Die abgetrennte (Meth)Acrylsäure bildet, sofern nicht weitere Verfahrenstufen oder -Schritte auf d) folgen, einen Bestandteil der gereinigten Phase.

- 10 Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Zusammensetzung als eine wasserreiche Zusammensetzung eine Konzentration von (Meth)Acrylsäure mit bis zu 10 Gew.-% Verunreinigungen im Bereich von 45 bis 80 Gew.-% und Wasser im Bereich von 20 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, auf. Die wässrigen Zusammensetzungen können aus einem Quenchabsorber stammen. Weiterhin kann es sich bei den wässrigen Zusammensetzungen um eine (Meth)Acrylsäure abgereicherte Mutterlauge oder das Filtrat aus einer Kristallisation handeln, deren (Meth)Acrylsäure weiterhin aufgereinigt werden soll.
- 15
- 20

- Im Fall der wasserreichen Zusammensetzung weist die sich in Schritt a) bildende Suspension vorzugsweise neben (Meth)Acrylsäurekristallen noch Wasserkristalle auf. Es ist weiterhin bevorzugt, dass im Fall der was-
- 25

serreichen Zusammensetzung die Schmelze neben der abgetrennten (Meth)Acrylsäure im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Schmelze, Wasser aufweist.

Gemäß einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Zusammensetzung als eine wasserarme Zusammensetzung = eine Konzentration von (Meth)Acrylsäure mit bis zu 10 Gew.-% Verunreinigungen im Bereich von mehr als 80 Gew.-% und Wasser im Bereich von unter 20 bis 0,55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Zusammensetzung, auf. Diese wasserarmen Zusammensetzungen stammen vorzugsweise aus thermischen Abreicherung, bevorzugt der Destillation, von (Meth)Acrylsäure oder aus einem vorgeschalteten Kristallisationsschritt, der vorzugsweise dem erfindungsgemäßen Verfahren entspricht.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass die gereinigte Phase als eine wasserarme Phase mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 55 Gew.-% und besonders bevorzugt mindesten 75 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, sowie weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und darüber hinaus be-

vorzugt weniger als 0,5 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die gereinigte Phase, aufweist.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens ist es bevorzugt, dass die gereinigte Phase
als wasserreiche Phase mindestens 20 Gew.-%, vorzugs-
weise mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt min-
desten 70 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, sowie im Bereich von
5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 70
10 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 30
Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf die gereinigte Pha-
se, aufweist.

Die wasserarme Phase kann beispielsweise einer lösungs-
15 mittelfreien Polymerisation oder einer Polymerisation
zugeführt werden, in der das Lösungsmittel erst vor o-
der während der Polymerisation zugesetzt wird. Hingegen
kann die wasserreiche Phase einer Lösungs-, Suspensi-
ons- oder Emulsionspolymerisation, in der Wasser als
20 ein Lösungsmittel verwendet wird, sofort zugesetzt wer-
den.

Durch geeignete Kombination des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens ggf. in mehreren Stufen, lässt sich
25 (Meth)Acrylsäure in gewünschten Reinheiten erhalten.

So kann die aus der Kristallisation von einer wässrigen Zusammensetzung erhaltene (Meth)Acrylsäure als wasserarme (Meth)Acrylsäure weiter aufgereinigt werden. Die dabei als wässrige Zusammensetzung anfallende Mutterlauge
5 kann die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einer wasserarmen oder wässrigen Phase weiterverarbeitet werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt in
10 dem Schritt a) (Meth)Acrylsäure zumindest teilweise, vorzugsweise zu mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% der Kristalle, zu einem Kristall mit einer Kristallstruktur mit einer Oberfläche
15 che mit mindestens einer an der Oberfläche befindlichen Ausnehmung auszukristallisieren, wobei die Kristallstruktur ein orthorombisches Bravais-Kristallgitter mit Raumgruppe Ibam, kristallographische Daten $a=9,952$ Å, $b=11,767$ Å und $c=6,206$ Å aufweist (vgl. R Boese, D. Blaser, I. Steller, R. Latz, A. Baumen Acta Crystallogr., Sect (Cr. Str. Comm.), 55, 9900006, 1999).
20

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass in dem Schritt a) die Mutterlauge zumindest
25 dest 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und Wasser aufweist, wobei die Wasserkonzentration der Mutterlauge im Be-

reich von 10 und 90 Gew.-%, insbesondere von 15 und 70 Gew.-%, vorzugsweise von 20 und 40 Gew.-% liegt.

Besonders bevorzugt ist es, dass die Kristalle in ihrer
5 Längsrichtung eine röhrenförmige Ausnehmung aufweisen, wobei diese vorzugsweise hantelförmig ist, wobei auf den Stirnflächen der annähernd quaderförmigen Kristalle die Öffnungen der röhrenförmigen Ausnehmung größer sind als in der parallel zu den Stirnflächen liegenden
10 Schnittfläche des Kristalls.

Ferner ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass die Kristallisation in einer Suspension und nicht durch Bildung von Schichten erfolgt, in der mehrere Einzelkristalle miteinander zu im Vergleich zu einer
15 Kristallsuspension starren, kompakten Schicht verbunden sind. Dieses wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass die Kristallisation nicht an einer entsprechend temperierten Fläche - beispielsweise der Wandung eines
20 Schichtkristallers - unter Ausbildung einer Kristallschicht erfolgt. Vielmehr sind die sich in der Suspension bildenden Kristalle in der diese beinhaltenden flüssigen Phase wie der Mutterlauge frei beweglich.

25 Die vorstehend beschriebenen Ausnehmung erschwert auf vorteilhafte Weise, dass Verunreinigungen, wie z.B.

Mutterlauge, im Inneren des Kristalls eingeschlossen werden. Durch die offenen Ausnehmungen können die Verunreinigungen abfließen bzw. heraus gewaschen werden.

- 5 Selbst ein hoher Wassergehalt der (Meth)Acrylsäure führt nicht zu einer sonst üblichen erhöhten Anzahl von Einschlüssen, sondern zu an beiden Seiten geöffneten Hohlräumen. Wird eine wasserhaltige Suspension mit solchen Kristallen Fest-Flüssig-getrennt, kann die anhaf-
10 tende Mutterlauge vorteilhaft abfließen. Dieser Reinigungseffekt kann insbesondere dazu genutzt werden, um die Herstellung von (Meth)Acrylsäure erheblich zu vereinfachen und die Qualität der so hergestellten (Meth)Acrylsäure zu verbessern und auf diesem Wege rei-
15 ne ggf. wässrige (Meth)Acrylsäuren zu erhalten.

Durch das Quenchen der durch katalytische Gasphasenreaktion gewonnen (Meth)Acrylsäure mit Wasser in einem Quenchabsorber fallen wässrige (Meth)Acrylsäuren an,
20 deren Wassergehalt in der Regel im Bereich von 10 und 90, vorzugsweise von 11 und 50 besonders bevorzugt von 12 bis 40 Gew.-% und darüber hinaus bevorzugt von 25 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge von Wasser und (Meth)Acrylsäure, liegt. Derartige Wasserkonzentra-
25 tionen mussten bislang fast vollständig reduziert werden, um durch Kristallisation eine ausreichende Reinheit der (Meth)Acrylsäure zu erzielen. Hierzu wurde insbesondere mindestens ein Destillationsschritt notwendig, der durch die thermische Belastung die Qualität
30 der (Meth)Acrylsäure aufgrund der einsetzenden Polymerisation beeinträchtigt.

In einer Ausgestaltung beträgt das Volumen der Ausnehmung mindestens 5 Vol.-%, insbesondere mindestens 10 Vol.-%, vorzugsweise 20 Vol.-%, besonders bevorzugt 50 Vol.-% des Volumens des Kristalls. Durch derartig große Volumina der Ausnehmungen wird sichergestellt, dass im Inneren des Kristalls nur vergleichsweise wenig Verunreinigungen auftreten können.

10 In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung weist der Kristall mindestens einen Einschluss auf, wobei die Summe der Volumina der Einschlüsse weniger als 30 Vol.-%, vorzugsweise weniger als 15 Vol.-% und besonders bevorzugt weniger als 5 Vol.-% sowie darüber hinaus bevorzugt weniger als 1 Vol.-%, des Volumens des Kristalls beträgt. Durch das kleine Volumen der Einschlüsse an verunreinigter Mutterlauge werden Verunreinigungen, die nicht abfließen oder durch einen Waschprozess entfernt werden können, der (Meth)Acrylsäure bezogen auf
15
20 das Kristallvolumen begrenzt.

In einer anderen Ausgestaltung weist der Kristall eine Länge auf, die im Mittel zwischen 0,001 und 5 mm, insbesondere zwischen 0,05 und 0,5 mm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,2 mm, liegt. Die Länge wird aus 500 zufällig ausgewählten Kristallen aus über einen Lichtmikroskop gewonnen photographischen Aufnahmen über Bildanalysesystem bestimmt. Hierzu wird ein Bildanalysesystem, bestehend aus einem Lichtmikroskop mit angeschlossener CCD-Kamera und einer PC-Auswerteeinheit einge-
25
30

setzt, wobei ein PC-Programm der Fa. Soft Imaging System (SIS, V3.1) Verwendung findet.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung, insbesondere zum Auskristallisieren eines erfindungsgemäßen Kristalls besteht zumindest zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 95 Gew.-% aus (Meth)Acrylsäure und Wasser, der Rest sind sonstige Stoffe beispielsweise bei der Synthese von (Meth)Acrylsäure anfallende Nebenprodukte, wobei die Wasserkonzentration zwischen 0,5 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 35 Gew.-%, liegt.

Mit diesem Verfahren gelangt man in überraschender Weise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, zu hoch reinen Produkten, die sich auch für den Einsatz in Polymeren, z.B. für den Hygienebereich, eignen.

Das Verfahren arbeitet vorzugsweise kontinuierlich. Zur Abtrennung der (Meth)Acrylsäurekristalle von der Mutterlauge wird vorteilhafterweise eine Waschkolonne verwendet. Dazu weist die Waschkolonne einen Trennbereich auf, in dem die (Meth)Acrylsäurekristalle gewaschen werden. Für den erfolgreichen Betrieb einer Waschkolonne ist es vorteilhaft, dass die zu waschenden Kristalle hart genug sind und eine bestimmte enge Größenverteilung aufweisen, um eine entsprechende Porosität und

Stabilität des entstehenden gepackten oder ungepackten Filterbettes zu gewährleisten.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße
5 Verfahren durch einen Kristallisationsaufwand (Wellinghoff, Wintermantel, CIT 63 (1991) 9, S. 805 Kap. 3.2.1) von 1 bis 4,5, vorzugsweise weniger 1 bis 3,5 und besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 sowie darüber hinaus bevorzugt von 1 bis 1,5 gekennzeichnet ist.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure betrieben werden, die <99,5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist. Bevorzugt hat die eingesetzte Roh-(Meth)Acrylsäure eine Reinheit von 50 Gew.-% bis
15 95 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure.

Darüber hinaus bevorzugt kann man das kondensierte Gemisch einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure direkt als Zusammensetzung in das erfindungsgemäße Verfahren, vorzugsweise in
20 in den Schritt a), einsetzen.

Dazu wird (Meth)Acrylsäure, meist von einem entsprechenden Olefin ausgehend, in einem Reaktor generiert,
25

- dann wird sie in einem Quenchabsorber in wässrige Zusammensetzung gebracht, anschließend kann die (Meth)Acrylsäure in einer Destillationsvorrichtung zu einer wasserarmen Zusammensetzung destilliert werden.
- 5 Der so hergestellte Roh-(Meth)Acrylsäurestrom wird der Aufreinigungsvorrichtung zugeführt. Das Verfahren erlaubt die Herstellung sehr reiner (Meth)Acrylsäure aus vergleichsweise verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure.
- 10 Bei der Kristallisation sind als Kristallisationsmittel solche zu verwenden, die es gestatten, den erfindungsgemäßen Aufreinigungsprozeß kontinuierlich zu gestalten. Vorzugsweise kommt die Suspensionskristallisation zum Einsatz. Diese kann vorteilhafterweise in einem
- 15 Rührkesselkristallisator, Kratzkristallisator, Kühlscheibenkristallisator, Kristallisierschnecke, Trommelkristallisator, Rohrbündelkristallisator o. dgl. durchgeführt werden. Insbesondere können die in WO99/14181 genannten Kristallisationsvarianten für den
- 20 genannten Zweck herangezogen werden. Von besonderem Vorteil sind hier wiederum solche Kristallisatoren, die kontinuierlich betrieben werden können. Vorzugsweise sind dies die Kühlscheibenkristallisatoren oder der Kratzkühler (Diss. Poschmann, S. 14). Ganz besonders
- 25 bevorzugt wird zur Kristallisation ein Kratzkühler eingesetzt.

Im Prinzip kann für das erfindungsgemäße Verfahren jedwede Waschkolonne eingesetzt werden, die die kontinuierliche Fahrweise der erfindungsgemäßen Aufreinigung zulässt. Bei einer üblichen Ausführungsform wird die
5 Suspension in einer hydraulischen Waschkolonne im oberen Teil der Kolonne aufgegeben; die Mutterlauge wird über ein Filter aus der Kolonne abgezogen, wodurch sich ein dichtgepacktes Kristallbett bildet. Das Kristallbett wird von der Mutterlauge in Richtung des Bodens
10 der Kolonne durchströmt und durch den Strömungswiderstand nach unten gedrückt. Am Boden der Kolonne befindet sich eine bewegte, vorzugsweise rotierende Kratzvorrichtung oder Kratzer, die aus dem dichtgepackten Kristallbett und der am unteren Teil der Waschkolonne
15 eingebrachten Waschschmelze wieder eine Suspension erzeugt. Diese Suspension wird vorzugsweise durch einen Aufschmelzer, vorzugsweise einen Wärmetauscher, gepumpt und aufgeschmolzen. Ein Teil der Schmelze kann z.B. als Waschschmelze dienen; diese wird dann in die Kolonne
20 zurückgepumpt und wäscht vorzugsweise das in entgegengesetzter Richtung wandernde Kristallbett aus, d.h. die kristallisierte (Meth)Acrylsäure wird im Gegenstrom von der zurückgeführten (Meth)Acrylsäure gewaschen. Die Waschschmelze bewirkt einerseits ein Waschen der Kristalle,
25 andererseits kristallisiert die Schmelze auf den Kristallen zumindest teilweise aus. Die freiwerdende Kristallisationsenthalpie erwärmt das Kristallbett im Waschbereich der Kolonne. Dadurch wird ein dem Schwitzen der Kristalle analoger Reinigungseffekt erzielt.

Damit wird eine Aufreinigung zum einen durch das Waschen der Oberfläche der (Meth)Acrylsäurekristalle mit aufgeschmolzener - und damit bereits gereinigter- (Meth)Acrylsäure bewirkt, zum anderen wird durch die
5 Kristallisation der aufgeschmolzenen, gereinigten (Meth)Acrylsäure auf den bereits vorhandenen (Meth)Acrylsäurekristallen ein Ausheilen bzw. Ausschwitzen von Verunreinigungen erreicht. Dieses erlaubt die hochreine Herstellung der (Meth)Acrylsäure.

10

In einer speziellen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Rückführstrom, der sich aus der Zurückführung der aufgeschmolzenen (Meth)Acrylsäure aus dem Schritt c) in den Schritt a) bzw. in den Schritt b)
15 ergibt, größer als ein Feedstrom der Zusammensetzung, der von außen kontinuierlich dem Schritt a) zugeführt wird.

Insbesondere ist der Rückführstrom mindestens doppelt,
20 vorzugsweise mindestens zehnmal so groß wie der Feedstrom. Durch den großen Rückführstrom wird sichergestellt, dass die thermische Belastung der (Meth)Acrylsäure am Aufschmelzer verringert wird.

25 Zur Impfung der zu kristallisierenden (Meth)Acrylsäure ist es vorteilhaft die abgetrennte, kristallisierte

(Meth)Acrylsäure aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zuführen. Die zurückgeführten (Meth)Acrylsäure-kristalle erleichtern das Kristallwachstum im Schritt a) und unterstützen so die Trennung der (Meth)Acrylsäure von der Mutterlauge. Dieses ist insbesondere bei einer wässrigen Zusammensetzung vorteilhaft.

Grundsätzlich ist aufgrund energetischer Überlegungen ein einstufiges Aufreinigungsverfahren mit nur einer Verfahrensstufe besonders vorteilhaft und damit besonders bevorzugt. Unter Umständen ist jedoch ein zweistufiges Aufreinigungsverfahren sinnvoll.

Zur Steigerung der Ausbeute ist es zweckmäßig, die nach Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückzuführen. In der Mutterlauge verbliebene (Meth)Acrylsäure kann so mit geeigneten räumlichen Temperaturprofilen, vorzugsweise bis zum thermodynamischen Limit (z.B. Eutektikum) weiter auskristallisiert werden.

In einer vorteilhaften Gruppe von Ausgestaltungen weist das erfindungsgemäße Verfahren mindestens zwei Verfahrensstufen auf, die jeweils die Schritte a) bis d) auf-

weisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:

- 5 ($\alpha 1$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 10 ($\alpha 2$) abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure aus einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt;
- ($\alpha 3$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 15 ($\alpha 4$) Mutterlauge, insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt.

- 20 Aus dieser Gruppe vorteilhafter Ausgestaltungen mit mindestens einem der Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) der Erfindung sind die Ausgestaltungen bevorzugt, bei den mindestens eines der folgenden Merkmale ($\beta 1$) und ($\beta 6$) erfüllt ist:

- (β1) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a) und b) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 5 (β2) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a) und b) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (β3) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrensstufe zugeführt;
- 10 (β4) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrensstufe zugeführt;
- 15 (β5) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 20 (β6) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt.

Aus dieser Gruppe bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fall, dass die zweite bzw. weitere

25

Verfahrensstufe eine zusätzliche Aufreinigung der (Meth)Acrylsäure bewirkt, d.h. bereits in einer ersten Verfahrensstufe gereinigte (Meth)Acrylsäure in einer zweiten (weiteren) Verfahrensstufe weiter gereinigt wird, folgende Ausführungsformen besonders bevorzugt:

- (1) zur Erzielung einer guten Reinheit der (Meth)Acrylsäure wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (2) zur Erzielung einer guten Reinheit der (Meth)Acrylsäure wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (3) um gründliches Waschen der (Meth)Acrylsäurekristalle der ersten Stufe zu ermöglichen, wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe dem Schritt b) der ersten Verfahrensstufe zugeführt; oder
- (4) um besonders reine Impfkristalle zur Verfügung zu stellen wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt.

Hierbei ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination aus der Ausführungsformen (1) bzw. (2) und (3).

Aus der Gruppe bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fall, dass die zweite Verfahrensstufe zur Steigerung der Ausbeute dient, folgende Ausführungsformen besonders bevorzugt:

- 5 (1) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe werden als Impfkristalle zur Kristallisation dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (2) zur Steigerung der Ausbeute wird die nach Schritt
10 b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrensstufe zumindest teilweise dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (3) zur Steigerung der Reinheit wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus dem zweiten Verfahrensschritt
15 dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt; oder
- (4) zur Minimierung des Energieaufwands wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus dem zweiten Verfahrensschritt dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe
20 zugeführt.

Hierbei ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination aus den Ausführungsformen (2) und (4).

Vorteilhafterweise sind mindestens zwei Verfahrensstufen in Reihe vorgesehen. In Reihe kann sich sowohl auf
25

die abgetrennte (Meth)Acrylsäure, d.h. auf die kristalline oder auf die aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure, als auch auf die abgetrennte Mutterlauge beziehen.

5 Vorteilhaft ist es auch mindestens zwei Verfahrenstufen miteinander zu verschachteln. Hierdurch wird bewirkt, dass die Anzahl der für das Aufschmelzen notwendigen Aufschmelzer, die als Wärmetauscher bzw. Heizungen energieaufwendig im Betrieb sind, geringer ist als die
10 Anzahl der Stufen. Beispielsweise kann eine einfache Verschachtelung von zwei Verfahrensstufen eine Ersparnis eines Aufschmelzers bedeuten. Hiermit wird der Betrieb bei gleicher Ausbeute und gleicher Reinheit deutlich kostengünstiger.

15

Die Anzahl der Verfahrensstufen richtet sich nach der mit dem Verfahren zu erzielenden Reinheit und Wirtschaftlichkeit. Grundsätzlich ist die erzielbare Reinheit von (Meth)Acrylsäure durch das thermodynamische
20 Limit (z.B. Eutektikum) für eine Kristallisierbarkeit von (Meth)Acrylsäure aus der Mutterlauge begrenzt.

Eine spezielle Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gekennzeichnet durch folgende Merkmale ($\gamma 1$)
25 und ($\gamma 2$):

(γ 1) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure;

5 (γ 2) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, wobei man die Mutterlauge aus Schritt (γ 2) zumindest teilweise in den Schritt (γ 1) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom eine Reinheit von $<99,5$ Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist.

10

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure beinhaltet als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, die vorzugsweise einen
15 (Meth)Acrylsäure-Reaktor, einen Quenchabsorber beinhaltet, eine Destillationsvorrichtung und eine Aufreinigungsvorrichtung, wobei die Aufreinigungsvorrichtung eine Vorrichtungseinheit aufweist, welche die Merkmale (δ 1) bis (δ 4) umfasst:

20 (δ 1) die Vorrichtungseinheit weist einen Kristallisationsbereich, einen Trennbereich, einen Aufschmelzer, und mindestens drei Führungen auf;

(δ 2) der Kristallisationsbereich ist mit dem Trennbereich über eine erste Führung verbunden;

(δ3) der Trennbereich ist mit dem Aufschmelzer über eine zweite Führung verbunden;

(δ4) der Aufschmelzer ist mit dem Kristallisationsbereich über eine dritte Führung oder mit dem Trennbereich über eine vierte Führung verbunden;

wobei die Aufreinigungsvorrichtung einen Zulauf aufweist, der eine Zusammensetzung, beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens eine Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90, vorzugsweise von 7 bis 50 und besonders bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist, führt.

Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder Flüssigkeiten, Suspensionen eingeschlossen, oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich insbesondere Rohleitungen, Pumpen und der gleichen einsetzen.

Aufgrund des geringen Destillationsgrades wird die so hergestellte (Meth)Acrylsäure besonders schonend behandelt, wodurch ihre Qualität verbessert wird. Außerdem kann die so gewonnen reine wässrige (Meth)Acrylsäure in Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen eingesetzt werden, wodurch gegenüber der herkömmlichen Reaktionsführung ein nachteiliger Lösungsmittelwechsel

von gleichen oder unterschiedlichen Lösungsmitteln vermieden wird.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es bevorzugt, dass die (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit und die Aufreinigungsvorrichtung ohne eine Destillationsvorrichtung miteinander verbunden sind.

10 In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es bevorzugt, dass der Quenchabsorber und die Aufreinigungsvorrichtung ohne eine Destillationsvorrichtung miteinander verbunden sind.

15 Eine erfindungsgemäß bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung von Acrylsäure weist in dem Bereich, der einen (Meth)Acrylsäurereaktor und einen Quenchabsorber aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weitere Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO₂ oder Stickoxide werden in einen ersten Reaktor zu einer ersten katalytischen Oxidation über eine Eduktzufuhr, die in den ersten Reaktor mündet zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine

zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende Produkt der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchabsorber befindlichen Leitung der unteren Hälfte des Quenchabsorbers zugeführt. In dem Quenchabsorber wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation in den Quenchabsorber eingespeist wird. Zum einen wird eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase unterhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchabsorber abgeführt. Diese erste Phase kann zumindest teilweise wieder oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation wieder in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchabsorber zurückgeführte erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchabsorber kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchabsorber abgeführt werden. Diese zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung zugeführt werden, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Die aus dem Quenchabsorber abgeleiteten Abgase können einer kata-

lytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytischen Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentration von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchabsorber zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

10

Die Synthese von Acrylsäure kann erfindungsgemäß auch in einer Syntheseeinheit erfolgen, die Propan direkt zu Acrylsäure umsetzt. Außerdem kann die Synthese von Acrylsäure in wässrigem Reaktionsmedien, bevorzugt als homogene Katalyse, erfolgen. Bei einer Reaktion in wässrigen Reaktionsmedien würde die Acrylsäure in Form der wasserreichen Zusammensetzung anfallen, ohne dass eine Wasserzugabe in einem Quenchabsorber notwendig wäre.

20

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung von Methacrylsäure weist den Methacrylsäurereaktor und einen Quenchabsorber bei der Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C4-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol,

iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Meth-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0 0608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Die Aufreinigungsvorrichtung ist in der Lage aus einem vergleichsweise verunreinigten Roh-
10 (Meth)Acrylsäurestrom von rund 85 Gew.-% sehr reine (Meth)Acrylsäure mit Reinheitsgraden von über 99,5 Gew.-% zu gewinnen. Es ist nach der Erfindung möglich, verunreinigte Roh- (Meth)Acrylsäurestrom mit 50 Gew.-% bis 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, vorzugsweise 75 Gew.-%
15 bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure effizient aufzureinigen. Diese effektive Aufreinigung erlaubt, die Vorreinigung des Roh-(Meth)Acrylsäurestroms mit Hilfe der Destillationsvorrichtung zu reduzieren, wodurch die thermische Belastung der (Meth)Acrylsäure reduziert wird. Hiermit
20 wird die Qualität der (Meth)Acrylsäure verbessert.

Zur weiteren Steigerung der Reinheit der (Meth)Acrylsäure weist die Vorrichtungseinheit eine separate Reinigungsvorrichtung auf. Diese separate Reini-
25 gungsvorrichtung kann zur weiteren Aufreinigung des Endprodukts, insbesondere zur weiteren Aufreinigung der

den Aufschmelzer verlassenden (Meth)Acrylsäure, eingesetzt werden.

Zur verbesserten Kristallisation ist vorzugsweise der
5 Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine
erste Rückführung für abgetrennte (Meth)Acrylsäure verbunden.

Zur Steigerung der Ausbeute ist vorteilhafterweise der
Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine
10 zweite Rückführung für abgetrennte Mutterlauge verbunden ist.

Grundsätzlich ist aufgrund energetischer Überlegungen
eine einstufige Aufreinigungsvorrichtung mit nur einer
15 Vorrichtungseinheit besonders vorteilhaft und damit besonders bevorzugt. Unter Umständen ist jedoch eine
zweistufige Aufreinigungsvorrichtung sinnvoll.

Zur Steigerung der Effektivität der Aufreinigung, insbesondere zur Steigerung der Reinheit und der Ausbeute,
20 enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens
zwei Vorrichtungseinheiten gemäß den Merkmalen (δ1) bis
(δ4), die durch mindestens eine Verbindungsleitung verbunden sind, wobei die Verbindungsleitung eine Zulei-

tung oder eine Rückleitung ist, und wobei mindestens eines der folgenden Merkmale (ε1) bis (ε4) erfüllt ist:

- 5 (ε1) der Trennbereich einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
- 10 (ε2) der Aufschmelzer einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
- (ε3) der Trennbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden;
- 15 (ε4) der Aufschmelzer einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden. Hierbei können die Verbindungsleitungen sowohl Zu- wie auch Rückleitung sein.

20

Beispielsweise ist es zweckmäßig entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Steigerung der Ausbeute von dem Trennbereich der ersten Vorrichtungseinheit (erste Verfahrensstufe) eine Zuleitung zum Kristallisationsbereich der zweiten Vorrichtungseinheit (zweite

25

Verfahrensstufe) vorzusehen. Eine Rückführung zwischen dem Trennbereich der zweiten Stufe und dem Kristallisationsbereich der ersten Stufe ist hingegen zur Bereitstellung von Impfkristallen zweckmäßig.

5

Damit ist es auf vorteilhafte Weise möglich, zur Verbesserung der Reinheit und der Ausbeute eine Reihenschaltung von mindestens zwei Vorrichtungseinheiten vorzusehen.

10

Durch eine Verschachtelung von mindestens zwei Vorrichtungseinheiten kann die Anzahl der erforderlichen Aufschmelzer verringert und damit der Energieaufwand zum Betrieb der Vorrichtung reduziert werden.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Trennbereich eine Temperatur im Bereich von -20 bis 20°C, vorzugsweise von -10 bis 13°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar. Es ist
20 bevorzugt, dass in dem unteren Bereich des Trennbereichs eine geringere Temperatur und ein geringerer Druck herrschen, als im oberen Bereich des Trennbereichs. Vorzugsweise herrschen in dem unteren Bereich des Trennbereichs -20 bis < 12°C bei einem Druck von 1
25 bis 2 bar. Im oberen Bereich des Trennbereichs herrscht

eine Temperatur von mindestens 12°C und ein Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung
5 von Acrylsäure herrschen in dem Kristallisationsbereich eine Temperatur im Bereich von -20 bis 20°C, vorzugsweise von -12 bis 13°C bei einem Druck von 0,5 bis 10 bar, vorzugsweise 0,8 bis 2 bar.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Aufschmelzer eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C, vorzugsweise von 11 bis 30°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Methacrylsäure herrschen in dem Trennbereich eine Temperatur im Bereich von -5 bis 30°C, vorzugsweise von -3 bis 20°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar. Es ist
20 bevorzugt, dass in dem unteren Bereich des Trennbereichs eine geringere Temperatur und ein geringerer Druck herrschen, als im oberen Bereich des Trennbereichs. Vorzugsweise herrschen in dem unteren Bereich des Trennbereichs -16 bis < 15°C bei einem Druck von 1
25 bis 2 bar. Im oberen Bereich des Trennbereichs herrscht

eine Temperatur von mindestens 15°C und ein Druck von 1 bis 10 bar.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Aufreinigung
5 von Methacrylsäure herrschen in dem Kristallisationsbereich eine Temperatur im Bereich von -5 bis 30°C, vorzugsweise von -3 bis 20°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1 bis 2 bar.

10 Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Aufreinigung von Methacrylsäure herrschen in dem Aufschmelzer eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C, vorzugsweise von 11 bis 30°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

15

In den Führungen herrschen Temperatur- und Druckverhältnisse, die einen sicheren und störungsfreien Transport der (Meth)Acrylsäure und den diese ggf. begleitenden Stoffe in diesen Führungen erlauben.

20

Die erfindungsgemäße Vorrichtung erlaubt es, von einer verhältnismäßig verunreinigten (Meth)Acrylsäure auszugehen, wodurch der Voraufwand für eine Destillation der aus der Synthese stammenden (Meth)Acrylsäure geringer
25 wird. Damit sinkt insbesondere die thermische Belastung

der (Meth)Acrylsäure, die zu unerwünschten Polymerisationen führen kann.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur
5 Polymerisation von (Meth)Acrylsäure, beinhaltend eine
Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure und
eine Polymerisationseinheit, wobei die Aufreinigungsvor-
richtung der Vorrichtung zur Herstellung von
(Meth)Acrylsäure mit der Polymerisationseinheit verbun-
10 den sind.

Ferner betrifft die Erfindung eine (Meth)Acrylsäure,
erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur
Aufreinigung.

15

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstel-
lung eines (Meth)Acrylsäure beinhaltenden Polymers, wo-
bei eine erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure, eine erfin-
dungsgemäße gereinigte Phase, erhältlich nach dem er-
20 findungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung, polymeri-
siert wird. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise als
Lösungspolymerisation, wobei die Reaktionsführung in
einem Muldenband besonders bevorzugt ist. Hierbei wird
entweder die wässrige Phase unmittelbar eingesetzt oder
25 die wasserarme Phase entsprechend verdünnt. Im allge-
meinen erfolgt die Polymerisation in einem Medium mit

einem Wassergehalt von 20 bis 80 Vol.-%, bezogen auf das Medium.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Polymer, erhältlich
5 nach dem im vorstehenden Absatz beschriebenen Verfahren.

Bei dem Polymer handelt es sich vorzugsweise um ein Absorbierendes Polymer mit einer maximale Aufnahme von
10 0.9 Gew.-%iger wässriger NaCl-Lösung gemäß ERT 440.1-99 in einem Bereich von 10 bis 1000, bevorzugt von 15 bis 500 und besonders bevorzugt von 20 von 300 ml/g. Weitere Einzelheiten zu absorbierenden Polymeren und deren Herstellung ergeben sich aus „*Modern Superabsorbent Polymer Technology*“ Fredric L. Buchholz, Andrew T. Graham, Wiley-VCH, 1998.
15

Die erfindungsgemäßen Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierenden Polymere oder Hygieneartikel
20 basieren mindestens auf oder beinhalten mindestens die erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure oder das erfindungsgemäße Polymer.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäure oder das erfindungsgemäße Polymer wird in oder zur Herstellung von
25

Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln verwendet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung oder die erfindungsgemäße Aufreinigungsvorrichtung oder das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Herstellung von Acrylsäure verwendet, die eine Reinheit von mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die (Meth)Acrylsäure mit Verunreinigungen, aufweist.

In einer speziellen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure weist das Verfahren zwei Verfahrensschritte auf:

- 15 $\gamma 1$) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure;
- $\gamma 2$) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne,
20 die Mutterlauge aus Schritt $\gamma 2$ zumindest teilweise in den Schritt $\gamma 1$) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom vorzugsweise eine Reinheit von <99,5 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist,

Eine mechanisch betriebene Waschkolonne (Diss. Poschmann, S.18) ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

- 5 Bei einer mechanischen Waschkolonne - beispielhaft wird auf die EP 0 193 226 B und NL 1007687 A verwiesen - wird ein dichtes Kristallbett innerhalb der Kolonne mittels eines für die Schmelze durchlässigen Kolbens erzeugt. Der Kolben kann sich am oberen oder unteren
- 10 Ende der Kolonne befinden; im ersten Fall erfolgt der Zulauf der Suspension im oberen Bereich der Kolonne, im zweiten Fall im mittleren oder unteren Bereich. Der Kolben ist für die Schmelze durchlässig, so dass beim Komprimieren Schmelze an der Rückseite des Kolbens aus-
- 15 tritt und dort abgezogen wird. Analog wie eine hydraulische Waschkolonne enthält auch die mechanische Waschkolonne eine Vorrichtung zum Abkratzen, beispielsweise ein bewegtes, vorzugsweise rotierendes Kratzorgan, um Kristalle aus dem Kristallbett abzukratzen und mit der
- 20 Waschschmelze in eine Suspension zu überführen. Die Waschschmelze bewegt sich im Gegenstrom zum Kristallbett. Von der dem Kolben gegenüberliegenden Seite der Waschkolonne wird Suspension abgezogen, und nach dem Aufschmelzen kann ein Teil der Schmelze als Wasch-
- 25 schmelze zurückgeführt und der andere Teil als Reinstprodukt aus dem Kreislauf abgezogen werden.

Ausführungsformen zur Suspensionskristallisation mit nachgeschalteter Wäsche der Kristalle in einer hydraulischen oder mechanischen Waschkolonne sind dem Buch „Melt Crystallization Technology“ von G.F. Arkenbout, 5 Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster-Basel (1995), S. 265-288 sowie dem sich auf die Niro-Gefrierkonzentration zur Abwasservorkonzentrierung richtenden Artikel in Chemie Ingenieur Technik (72) (10/2000), 1231-1233 zu entnehmen.

10

Als Waschflüssigkeit kann je nach Einsatzzweck eine dem Fachmann geläufige Waschflüssigkeit benutzt werden (bei wässrigen Lösungen z.B. Wasser). Ganz besonders bevorzugt dienen zum Waschen der kristallisierten 15 (Meth)Acrylsäure wie schon angedeutet eine Teilmenge der aufgeschmolzenen Kristalle derselben. Durch diese Maßnahme wird zum einen gewährleistet, dass zur Produktion hochreiner Produkte kein weiterer Stoff in das System eingeführt werden muß, zum anderen dienen 20 die aufgeschmolzenen Kristalle aber auch zum Zurückdrängen der Mutterlaugenfront in der Waschkolonne und üben gleichzeitig auf die Kristalle einen reinigenden Effekt analog dem Schwitzen aus. Ein Produktverlust findet dabei nicht statt, da die Waschflüssigkeit auf 25 den zu waschenden Kristallen wiederum auskristallisiert und sich so im Produkt wiederfindet (Z. B. Prospekt der Firma Niro Process Technology B.V., Crystallization and

wash column separation set new standards in purity of chemical compounds).

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das Verfahren in einer erfindungsgemäßen Vorrichtung erfolgt.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder geschmolzene, (Meth)Acrylsäure in einem separaten Reinigungsverfahren gereinigt. Beispielsweise ist es möglich, die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem weiteren Reinigungsverfahren zu behandeln. Derartige Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Vorzugsweise kommen als solche Verfahren im einzelnen folgende zur Anwendung:

1.) Einfache Destillation

Auftrennung in Leichtsieder (Essigsäure, Wasser usw.), Mittelsieder (Meth(Acrylsäure)) und Schwertsieder (MSA, PTA usw.). Die Reinigung verunreinigter (Meth)Acrylsäure (insbes. von Wasser und Essigsäure) wird in einem Großteil der Fälle mittels Azeotroprektifikation vorgenommen. Zur Anwendung kommen beispielsweise Schleppmittel wie Toluol oder MIBK (EP 0 695 736 B1).

2.) Extraktion von Acrylsäure

Mit n-Butanol kann die (Meth)Acrylsäure extraktiv gewonnen werden. Übrig bleibt eine wässrige Phase, in der die NebenkompONENTEN gelöst sind. Die Extraktion von (Meth)Acrylsäure aus verunreinigten Lösungen ist Stand der Technik wie die Destillation.

Extrahiert werden kann (Meth)Acrylsäure beispielsweise auch aus wässrigen Lösungen mit flüssigen Ionenaustauschern, Mischungen aus tri-n-Alkylaminen und aliphatischen Alkoholen oder n-Butanol (Vogel et al.: Chem.Eng.Technol.23 (2000)1, pp. 70 - 74; Tamada et al.: in Solvent Extraction 1990, Ed.: T. Sekine, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 1791 - 1796; JP 57 095 938; WO 98/40342; Informationsbroschüre der Firma SULZER Chemtech zur fraktionierten Extraktion von (METH)ACRYLSÄURE mit n-Butanol).

3.) Entwässerung von (Meth)Acrylsäure durch Pervaporation

Dieses Verfahren ist unter anderem in DE 4401405 A1 offenbart.

Vorteilhafterweise kann man die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem Verfahren aufweisend die Schritte a) und b) behandeln und den jeweils reineren abgezweigten Teilstrom in Schritt a) des Ausgangs- oder eines Vor-

gängerverfahrens zurückführen, um dadurch mit minimalem Ausbeuteverlust ein Maximum an Reinheit zu erzeugen.

- 5 Fig. 2 erläutert diesen Sachverhalt. Die Mutterlauge der Kristalltrennung in der Waschkolonne kann ebenfalls in einem nächsten Kristallisationsbereich behandelt werden. Die entstehende Suspension kann dann wiederum in einer Waschkolonne wie gehabt aufgearbeitet werden.
- 10 Die jetzt entstandene Mutterlauge kann in folgenden Stufen analog behandelt werden. Man hat dabei die Wahl, die bei dieser Verfahrensweise anfallenden jeweils reineren Teilströme in die Kristallisation des ersten Reinigungsverfahrens zurückzuführen oder aber in die Kristallisation eines Vorgängerverfahrens. Derart kann mit
- 15 relativ geringem apparativen Aufwand ein Maximum an Reinheit bei einem Minimum an Abfall realisiert werden.

- Die erfindungsgemäßen Verfahren können kontinuierlich und diskontinuierlich betrieben werden, wobei der kontinuierliche Betrieb bevorzugt ist, da ein solcher Betrieb besonders wirtschaftlich ist.
- 20

- Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Polymerisation von (Meth)Acrylsäure, beinhaltend eine
- 25 erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von

(Meth)Acrylsäure und eine Polymerisationseinheit, wobei die Aufreinigunsvorrichtung der Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure mit der Polymerisationseinheit verbunden ist. Bei dieser Polymerisationseinheit kann es sich um einen Knet- oder Rührreaktor oder ein Muldenband handeln in bzw. auf dem die Polymerisation erfolgt. Bei der wasserreichen Phase ist die Muldenband Polymerisation vorteilhaft. Die wasserreiche Phase weist eine Wasser- und (Meth)Acrylsäurekonzentration auf, die sich besonders für die Lösungspolymerisation von auf (Meth)Acrylsäure basierenden Polymeren, vorzugsweise superabsorbierende Polymere und Spezialpolymere für die Leder- und Papierherstellung sowie die Abwasserbehandlung, eignet.

15

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines auf (Meth)Acrylsäure basierenden Polymers, wobei eine erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure oder eine gereinigte Phase, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure, polymerisiert wird. Die aus diesem Verfahren erhältlichen Polymere sind vorzugsweise Superabsorber, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung.

25

Zudem betrifft die Erfindung Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, Superabsorber, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder
5 Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhal-
tend erfindungsgemäß aufgereinigte (Meth)Acrylsäure o-
der erfindungsgemäße Polymer.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung der
10 erfindungsgemäß hergestellten (Meth)Acrylsäure oder ei-
nes erfindungsgemäßen Polymers in oder zur Herstellung
von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsor-
bierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien
oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehand-
15 lung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Leder-
veredelung oder Papierherstellung.

Unter superabsorbierenden Polymeren werden Polymere
verstanden, die ein mehrfaches ihres Eigengewicht an
20 Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten aufnehmen. Vorzugs-
weise basieren superabsorbierende Polymere zu mehr als
der Hälfte auf Acrylssäure als Monomer. Weitere Einzel-
heiten zu superabsorbierenden Polymeren, ihrer Herstel-
lung und Verwendung in Hygieneartikeln sind „Modern Su-
25 perabsorbent Polymer Technology“, Fredric L. Buchholz,
Andrew T. Graham, Wiley-VCH, 1998 zu entnehmen, auf
dessen Inhalt als Teil dieser Offenbarung Bezug genom-

men wird. Diese superabsorbierenden Polymere werden bevorzugt in Hygieneartikel eingearbeitet. Unter den Hygieneartikeln sind Windeln, Erwachsenen Inkontinenzartikel und Damenbinden besonders bevorzugt.

5

Weiterhin stellen die sich aus den vorstehend mit Ziffern gekennzeichneten Merkmalen ergebenden Kombinationen von Merkmalen jeweils einzelne Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

10

Weitere Einzelheiten und vorteilhafte Weiterbildungen werden anhand der folgenden Zeichnung, die die Erfindung exemplarisch veranschaulichen soll, näher erläutert.

15

Es zeigen schematisch:

Fig. 1 ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahrensschema nach Fig. 1;

20 Fig. 2 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen in einer Reihenschaltung;

Fig. 3 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen in Verschachtelung;

Fig. 4 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit einer Verfahrensstufe;

- Fig. 5 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen;
- Fig. 6 einen Kristallhabitus reiner Acrylsäure;
- Fig. 7 einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus von Acrylsäure aus einem 90/10 w/w Acrylsäure-Wassergemisch;
- Fig. 8 einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus von Acrylsäure aus einem 80/20 w/w Acrylsäure-Wassergemisch; und
- Fig. 9 einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus von Acrylsäure aus einem 70/30 w/w Acrylsäure-Wassergemisch.

Die Figur 1 zeigt ein Verfahrensschema, bei welchem das Verfahren (in einer Stufe) zusammenfassend beschrieben wird:

Stufe 1:

1. Vorratsbehälter
2. Zulauf 1 in 3
3. Suspensionserzeuger (z.B. Kühlscheibenkristallisa-
tor, Kratzkühler)
4. Zulauf 3 in 5

5. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
6. Produktkreislauf
7. Produktkreislaufpumpe
8. Produktkreislaufwärmetauscher als Aufschmelzer
- 5 9. Produktbehälter
10. Produktrückführung zur Gegenstromwäsche in der Waschkolonne 5
11. Mutterlaugenrückführung (optional)
12. Mutterlaugenbehälter (Abstoss)

10

Die Waschkolonne 5, der Suspensionserzeuger 3, der Produktkreislaufwärmetauscher 8, der Zulauf 4, der Produktkreislauf 6 und die Produktrückführung 10 entsprechen dem Trennbereich, dem Kristallisationsbereich, dem Aufschmelzer, der ersten Führung, der zweiten Führung, der vierten beziehungsweise, wenn in der Waschkolonne Kristallbildung stattfindet, der dritten Führung.

Aus dem Vorratsbehälter 1 wird die zu trennende Schmelze im flüssigen Zustand, also knapp über Gleichgewicht temperiert über den Zulauf 2 in den Suspensionserzeuger 3 geführt. Durch Kühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 3

20

kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 4 in die Waschkolonne 5 geführt und dort über bewegte oder feststehende Filter (hydraulisch oder mechanisch, s.o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. Das Filtrat verläßt die Waschkolonne 5 und wird dem Mutterlaugenbehälter 12 kontinuierlich zugeführt. Zur Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats auch über die Mutterlaugenrückführung 11 in den Suspensionserzeuger 3 zurückzuführen.

Die Kristalle in der Waschkolonne 5 werden zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden als Suspension im Produktkreislauf 6 mit der Kreislaufpumpe 7 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Aufschmelzer oder Produktwärmetauscher 8 auf.

Ein Teil wird als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne durch die Produktrückführung 10 zurückgeführt. Der andere Teil verläßt die Anlage als Produkt in den Behälter 9.

Ist bei dieser einstufigen Fahrweise ein Minimum an Produktverlust durch den Abstoß nicht zu erreichen, kann die Mutterlauge aus der ersten Kristallisationsstufe optional in einer oder mehreren weiteren Kristal-

lisationsstufen oder mit anderen Reinigungsmitteln aufgearbeitet werden.

Figur 2 zeigt exemplarisch die Durchführung in mehreren Kristallisationsstufen

5 Stufe 2/3 etc.:

- 13. Mutterlaugenbehälter der 1. Stufe (=12)
- 14. Zulauf aus 13 in 15
- 15. Suspensionserzeuger Stufe 2 (z.B. Kühleisbenkristallisator, Kratzkühler)
- 10 16. Zulauf aus 15 in 17
- 17. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 18. Produktkreislauf der 2. Stufe
- 19. Produktkreislaufpumpe
- 20. Produktkreislaufwärmetauscher als Aufschmelzer
- 15 22. Produktrückführung in 17
- 23. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der 2. Stufe (optional)
- 24. Mutterlaugenbehälter der 2. Stufe (Abstoss)
- 25. Mutterlaugenzuführung aus der 2. Stufe in 26
- 20 26. Suspensionserzeuger Stufe 3 (z.B. Kühleisbenkristallisator, Kratzkühler)

- 27. Zuführung des Produktes aus 26 in 28
- 28. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 29. Produktkreislauf der 3. Stufe
- 30. Produktkreislaufpumpe
- 5 31. Produktkreislaufwärmetauscher als Aufschmelzer
- 32. Produktrückführung in 28
- 33. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der 3. Stufe (optional)
- 34. Zulauf aus 28 in 35
- 10 35. Mutterlaugenbehälter (Abstoß) der 3. Stufe
- 36. ggf. Zuführung zu weiteren Reinigungsstufen

Der Suspensionserzeuger 15, die Waschkolonne 17, der Produktkreislaufwärmetauscher 20, der Zulauf 16, der
15 Produktkreislauf 18, Produktrückführung 22, die Mutterlaugenrückführung 23 entsprechen jeweils bei der ersten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich und dem Aufschmelzer, der ersten Führung, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Führung,
20 der zweiten Rückführung.

Der Suspensionserzeuger 26, die Waschkolonne 28, und der Produktkreislaufwärmetauscher 31 der Produktkreislauf 32, die Produktrückführung 29, die Mutterlaugenrückführung 33 entsprechen jeweils bei der zweiten
5 Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich, dem Aufschmelzer, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Führung, der zweiten Rückführung.

- 10 Die Mutterlaugenzuführung 25 entspricht einer Verbindungsleitung.

Die Mutterlauge (12/13) aus der 1. Stufe wird teilweise oder vollständig in den Suspensionserzeuger der 2. Stufe
15 fe 15 geführt. Durch Kühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 15 kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 16
20 in die Waschkolonne der 2. Stufe (17) geführt und dort über bewegte oder feststehende Filter (hydraulisch oder mechanisch, s.o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt.

- 25 Zu einem Kristallbett verdichtet werden die Kristalle je nach Typ der Waschkolonne 17 oben oder unten mit um-

laufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im Produktkreislauf 18 mit der Kreislaufpumpe 19 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Aufschmelzers 20 auf.
5 Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne zurückgeführt werden 22. Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensionserzeuger der ersten Stufe 3 zurückgeführt werden.
10 Das Filtrat verläßt die Waschkolonne 17 und wird dem Mutterlaugenbehälter 24 kontinuierlich zugeführt. Zur weiteren Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats auch über die Mutterlaugenrückführung 23 in den Suspensionserzeuger 15 zurückzuführen und/oder in einer 3. Stufe weiter aufzuarbeiten.

Dazu wird die Mutterlauge über 25 in einen weiteren Suspensionserzeuger 26 geleitet. Die wie oben gewonnene
20 Suspension wird über 27 in die Waschkolonne 28 geleitet, dort zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne 28 oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im
25 Produktkreislauf 29 mit der Kreislaufpumpe 30 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wärmetauscher 31 auf.

Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne zurückgeführt werden 32. Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensi-
5 onserzeuger der ersten Stufe 3 oder der 2. Stufe 15 zurückgeführt werden.

Figur 3 zeigt eine weitere bevorzugte Verschaltung des erfindungsgemäßen Aufarbeitungsverfahrens.

- 41. Vorratsbehälter
- 10 42. Suspensionserzeuger (z.B. Kühlscheibenkristallisa-
tor, Kratzkühler)
- 43. Zulauf 42 in 44
- 44. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 45. Produktkreislauf
- 15 46. Produktkreislaufpumpe
- 47. Produktkreislaufwärmetauscher als Wärmetauscher
- 48. Produktbehälter
- 49. Produktrückführung zur Gegenstromwäsche in der
Waschkolonne 44
- 20 50. Zulauf der 2. Stufe = Mutterlauge aus Stufe 1 (aus
der Waschkolonne 44)

- 51. Suspensionserzeuger Stufe 2 (z.B. Kühleis-
benkristallisator, Kratzkühler)
- 52. Zulauf 51 in 53
- 53. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 5 54. Produkt aus der 2. Stufe (Suspension, vermischt
mit dem Original aus 41, der nicht in Stufe 1,
sondern in Stufe 2 geführt wird), das in den
Kratzkühler der 1. Stufe (42) geführt wird
- 55. Produktzuführungspumpe
- 10 56. Zuführung aus der ersten Stufe (41) direkt in den
Kopf der Waschkolonne 53 der 2. Stufe
- 57. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der
zweiten Stufe (51) (optional)
- 58. Mutterlaugenbehälter der zweiten Stufe (Abstoss)

15

Der Suspensionserzeuger 42, die Waschkolonne 44, der
Produktkreislaufwärmetauscher 47, der Produktkreislauf
45, Produktrückführung 49, der Zulauf 43 entsprechen
jeweils bei der ersten Vorrichtungseinheit dem Kristal-
20 lisationsbereich, dem Trennbereich und dem Aufschmel-
zer, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Füh-
rung, der ersten Führung.

Der Suspensionserzeuger 51, die Waschkolonne 53, der Zulauf 52, die Mutterlaugenrückführung 57 entsprechen jeweils bei der zweiten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich, der ersten Führung, der zweiten Rückführung.

Die Zuläufe 54, 50 entsprechen Verbindungsleitungen. Die hiermit beispielhaft dargestellte Verschachtelung erlaubt vorteilhafterweise, dass die zweite Vorrichtungseinheit keinen Aufschmelzer benötigt.

Eine besonders bevorzugte Variante einer zwei- oder mehrstufigen Ausführung führt die zu trennende Schmelze der ersten Stufe 41 über die Zuführung 56 und die Pumpe 55 in den Kopf der Waschkolonne der 2. Stufe 53 um dort die abgeschabten Produktkristalle der zweiten Stufe als Suspension 54 in den Suspensionserzeuger der 1. Stufe 42 zu führen. Diese Variante hat den energetischen Vorteil, auf ein Aufschmelzen in der zweiten Stufe verzichten zu können und die nun in der ersten Stufe vorhandenen Kristalle nicht noch einmal ausfrieren zu müssen.

Das Gegenstromwaschen in der Waschkolonne der 2. Stufe 53 wird hier durch die Schmelze aus 41 über Zulauf 56 der 1. Stufe erreicht, der im Vergleich zur Verunreinig-

gungskonzentration in der 2. Stufe sehr rein ist und von daher ein ähnlich effektives Waschen wie ein Waschen mit Produkt ermöglicht.

5 Obgleich eine Kombination aus einem Kratzkühler und einer Waschkolonne zur Herstellung organischer Substanzen mit hoher Reinheit bekannt ist, war nicht vorhersehbar, dass dieses Verfahren auch zur Konzentrierung von (Meth)Acrylsäure mit Ausgangsreinheiten von <99,5 Gew.-
10 % und mit hohem Wassergehalt, bezogen auf die Menge Acrylsäure, sehr gut geeignet ist. Überraschend war ferner, dass der Gehalt an Verunreinigungen, wie weitere organische Kohlenstoffverbindungen, durch das erfindungsgemäße Verfahren auf Werte erheblich gesenkt werden
15 den kann. Dergestalt können gerade auch kritische Größen wie Fufural, Inhibitoren, Essigsäure oder Maleinsäure auf unkritische Werte abgereichert werden. Dies ist so dem Stand der Technik nicht zu entnehmen gewesen bzw. wird durch diesen auch nicht nahegelegt.

20

Die Fig. 4 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit einer Verfahrensstufe und die Fig. 5 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen.

25 60. Vorrichtungseinheit (1. Verfahrensstufe)

61. Kristallisationsbereich

- 62. Trennbereich
- 63. Wärmetauscher als Aufschmelzer
- 64. zweite Führung
- 65. dritte Führung
- 5 66. erste Führung
- 67. vierte Führung
- 68. separate Reinigungsvorrichtung
- 69. erste Rückführung
- 70. zweite Rückführung
- 10 71. Verbindungsleitung
- 72. Verbindungsleitung
- 73. Verbindungsleitung
- 74. (Meth)Acrylsäure-Reaktor
- 75. Quenchabsorber
- 15 76. Destillationsvorrichtung
- 77. Aufreinigungsvorrichtung
- 78. Vorrichtungseinheit (2. Verfahrensstufe)
- 79. Pumpe
- 80. Restmutterlaugenablauf

81. Produktablauf

Fig. 4 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure mit einem
5 (Meth)Acrylsäure-Reaktor 74, einem Quenchabsorber 75, einer Destillationsvorrichtung 76 und einer Aufreinigungsvorrichtung 77, wobei die Aufreinigungsvorrichtung 77 einen Kristallisationsbereich 61 und einen Trennbereich 62 enthält. Der Kristallisationsbereich 61 und
10 der Trennbereich 62 liegen eng beieinander, vorzugsweise sind der Kristallisationsbereich 61 und der Trennbereich 62 nicht über Rohrleitungen, sondern direkt miteinander verbunden. Vorzugsweise findet in einem einzigen Gehäuse während des Waschens der Kristalle, insbesondere der Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge,
15 auch ein Kristallwachstum statt. Der Kristallisationsbereich 61 und der Trennbereich 62 sind durch eine erste Führung 66, die durch das gemeinsame Gehäuse gebildet sein kann, miteinander verbunden. Der Trennbereich 62 ist über eine zweite Führung 74 mit dem Aufschmelzer 63 verbunden, der die im Abtrennbereich von der Mutterlauge abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle aufschmilzt. Die aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure wird
20 mit Hilfe einer Pumpe 79 entweder über eine vierte Führung 67 zum Trennbereich 62 oder über eine dritte Führung 65 zum Kristallisationsbereich 61 befördert. Vorteilhafterweise sorgt eine separate Reinigungsvorrichtung 68 für eine Steigerung der Reinheit der

(Meth)Acrylsäure. Um die Kristallisation im Kristallisationsbereich 61 zu fördern werden mit Hilfe einer ersten Rückführung 69 im Trennbereich 62 abgetrennt (Meth)Acrylsäurekristalle als Impfkristalle in den
5 Kristallisationsbereich 61 zugeführt. Die Ausbeute wird gesteigert, in dem die bei einer unvollständigen Abtrennung im Trennbereich 62 in der Mutterlauge verbliebene (Meth)Acrylsäure zurückgewonnen wird, indem die Mutterlauge aus dem Trennbereich 62 über eine zweite
10 Rückführung 70 dem Kristallisationsbereich 61 zugeführt wird. Mit Hilfe eines Produktablaufes 81 wird die gereinigte (Meth)Acrylsäure dem Kreislauf entnommen. Mittels eines Restmutterlaugenablaufes 80 wird nicht mehr verwertbare Restmutterlauge entnommen.

15

Die Figur 5 zeigt eine Aufreinigungsvorrichtung 77 mit zwei Vorrichtungseinheiten 60, 78. Damit umfasst die Aufreinigungsvorrichtung 77 zwei Verfahrenstufen. Um die erzielbare Reinheit der (Meth)Acrylsäure sowie die
20 Ausbeute zu steigern werden die beiden Vorrichtungseinheiten 60 mit Verbindungsleitungen 71, 72, 73 miteinander verbunden.

In Bezug auf die Mutterlauge, welche von der ersten
25 Vorrichtungseinheit 60 über eine Verbindungsleitung 73 der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführt wird, sind

die beiden Vorrichtungseinheiten 60 und 78 in Reihe verschaltet.

Um die Reinheit der aus der zweiten Verfahrenstufe mit
5 der zweiten Vorrichtungseinheit 78 gewonnenen
(Meth)Acrylsäure zu steigern, die aufgrund der niedri-
geren (Meth)Acrylsäurekonzentration in der Mutterlauge,
die der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführt wird,
niedriger ausfallen kann, wird zu weiteren Aufreinigung
10 die in der zweiten Verfahrenstufe gewonnene
(Meth)Acrylsäure über eine Verbindungsleitung 72 dem
Kristallisationsbereich 61 der ersten Vorrichtungsein-
heit 60 zugeführt. Durch diese Nachreinigung wird ein
verbesserte Reinheit der gewonnen (Meth)Acrylsäure ge-
15 wahrleistet.

Im Bezug auf den Transport der Mutterlauge folgt die
zweite Vorrichtungseinheit 78 der ersten Vorrichtungs-
einheit 60. In Bezug auf den Transport der
20 (Meth)Acrylsäure folgt die erste Vorrichtungseinheit 60
der zweiten Vorrichtungseinheit 78. Damit sind die bei-
den Vorrichtungseinheiten 78 und 60 miteinander ver-
schachtelt.

25 Fig. 6 zeigt einen Kristallhabitus reiner Acrylsäure
bei einer Gleichgewichtstemperatur von 12,7°C und einer

Kristallisationstemperatur von 11,25°C mit einer Kristallisationszeit von 2h.

Fig. 7 zeigt einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus
5 von Acrylsäure aus einem 90/10 w/w Acrylsäure-
Wassergemisch mit einer Gleichgewichtstemperatur von
4,5°C mit einer Starttemperatur von 3,1°C und einer
Kühlrate von 1K/h mit einer Kristallisationszeit nach
1,5 h. Wie der Vergleich mit von Fig. 6 und Fig. 7
10 zeigt, weisen die erfindungsgemäßen Kristalle zwar auch
eine kleine Anzahl von Einschlüssen auf, der Habitus
wird aber vielmehr dahingehend verändert, dass an der
jeweiligen Oberseite der Kristalle Ausnehmungen entste-
hen, aus denen Mutterlauge vorteilhaft abfließen kann.
15 Man erkennt, dass noch nicht alle Kristalle von diesem
Phänomen betroffen sind.

Fig. 8 zeigt einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus
von Acrylsäure aus einem 80/20 w/w Acrylsäure-
20 Wassergemisch bei einer Gleichgewichtstemperatur von -
2°C und einer Starttemperatur von -3,5°C mit einer
Kühlrate von 1K/h und einer Kristallisationszeit von
1,5h. Man erkennt, dass alle Kristalle betroffen sind
und die Größe der Einbuchtungen zu nimmt.

25

Fig. 9 zeigt einen erfindungsgemäßen Kristallhabitus
von Acrylsäure aus einem 70/30 w/w Acrylsäure-
Wassergemisch bei einer Gleichgewichtstemperatur von -
7,5°C °C und einer Starttemperatur von -8,7°C mit einer
30 Kühlrate von 1K/h und einer Kristallisationszeit von
1,5h. Abb. 5. Man erkennt, dass allgemeine Kristallde-

fekte zunehmen, wobei der eigentliche Habitus noch gut zu erkennen ist. Die Ausnehmungen sind z.T. so groß, dass die Kristalle innen hohl werden. Auch in einem solchen Fall ist das Abfließen von Mutterlauge gewährleistet und das Auswaschen weiterer Verunreinigungen wird ermöglicht.

Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Beispiele näher erläutert.

10

Beispiel I

Kristallisation von wasserarmer Acrylsäure

In einer Vorrichtung entsprechend der Figur 1 mit einem Kratzkristaller zur Suspensionserzeugung und einer mechanischen Waschkolonne mit unten angeordnetem Kolben und oben angeordnetem Abzug der gereinigten Schmelze wurde Acrylsäure mit folgender Zusammensetzung (Tabelle 1) in den Kratzkühler vorgelegt.

20

Tabelle 1

Name		Vorlage
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	13,17
Essigsäure	%	1,304

Furfural	%	0,033
Benzaldehyd	%	0,038
Propionsäure	%	0,018
Acrolein	%	0,012
Protoanemonin	%	0,024
Acrylsäure	%	85,140
Hydrochinon	%	0,028
Phenothiazin	%	0,008
Dimere- Acrylsäure	%	0,144
Maleinsäure- anhydrid	%	0,276
Sonstige	%	-

Als Feed (wasserarme Zusammensetzung) wurde Acrylsäure derselben in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung
5 verwendet.

Der Kratzkühler wurde abgekühlt, wobei es im Kratzkühler bei ca. -5°C zur Ausbildung einer Kristallschicht kam, die durch die umlaufenden Schaber im Kratzkühler
10 zur Bildung einer Suspension abgeschabt wurde. Die abfiltrierte Mutterlauge wurde stets vollständig aus dem Prozess geschleust. Nach ca. 12 stündigem Betrieb wies die flüssige Phase im Kristaller (=Filtrat aus der Waschkolonne) die Zusammensetzung nach Tabelle 2 auf.

15

Tabelle 2

Name	Filtrat
------	---------

Farbzahl	-	>700
Wasser	%	20,846
Essigsäure	%	1,855
Furfural	%	0,045
Benzaldehyd	%	0,078
Propionsäure	%	0,011
Acrolein	%	0,042
Protoanemonin	%	0,032
Acrylsäure	%	75,991
Hydrochinon	%	0,112
Phenothiazin	%	0,013
Dimere- Acrylsäure	%	0,467
Maleinsäure- anhydrid	%	0,301
Sonstige	%	0,208

Die aus dem Kristaller abgezogene Kristallsuspension wurde in der Waschkolonne zu einem kompakten Kristallbett verdichtet. An der Oberseite des Kristallbetts wurde dieses mittels eines rotierenden Schabers abgeschabt, als Kristallsuspension im Produktkreislauf umgepumpt und durch den Wärmetauscher aufgeschmolzen. Ein Teil wurde zur Gegenstromwäsche in das Kristallbett zurückgeführt, um die Waschfront konstant zu halten, damit weder Produkt noch Mutterlauge durch das Kristallbett schlägt. Der andere Teil wurde kontinuierlich als Produkt gewonnen. Exemplarisch für die erreichten Produktqualitäten sind in der Tabelle 3 die Mittelwerte der Produktanalyse derjenigen Acrylsäure genannt, die ca. 1-3 Stunden später als die Probe aus Tabelle 2 ge-

nommen wurde, also ca. 12 bis 15 Stunden nach Versuchsbeginn.

Tabelle 3

Name		Produkt
Farbzahl	-	10
Wasser	%	0,043
Essigsäure	%	0,182
Furfural	%	<0,0001
Benzaldehyd	%	<0,0001
Propionsäure	%	0,006
Acrolein	%	<0,0001
Protoanemonin	%	<0,0001
Acrylsäure	%	99,764
Hydrochinon	%	<0,001
Phenothiazin	%	<0,0001
Dimere-Acrylsäure	%	0,006
Maleinsäureanhydrid	%	<0,005
Sonstige	%	-

5

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Acrylsäure.

10

Die Konzentrationsangaben wurden per GC ermittelt. Die Farbzahl nach der Methode DIN-ISO 6271. Wasser wurde

nach ASTM D 1364 und die Inhibitoren (MEHQ) nach ASTM D 3125 bestimmt.

Beispiel II

5 Kristallisation von wässriger Acrylsäure

In ein gerührtes Doppelmantelgefäß wurden 760g einer Probe eines Quenchabsorbersumpfes einer Acrylsäureanlage mit einer Zusammensetzung nach Tabelle 4 vorgelegt und durch einen Kryostat abgekühlt.

10

Tabelle 4

Name		Feed
Wasser	%	32,7
Hydrochinon	%	0,059
Essigsäure	%	3,617
Furfural	%	0,0235
Benzaldehyd	%	0,0269
Propionsäure	%	0,012
Acrolein	%	0,0101
Protoanemin	%	0,0161
Acrylsäure	%	62,586
D-Acrylsäure	%	1,088
MSA	%	0,042
Sonstige	%	0,269
Ges. Nebenk.	%	4,714

Die vorgelegte Probe wurde auf 11°C und danach mit einer Kühlrate mit 0,1K/min weiter abgekühlt. Bei -15°C wurde mit 1mg Eis und 1mg kristalliner Acrylsäure ange-
5 impft. Daraufhin erfolgte eine Trübung der Lösung. Nach weiteren 10 Minuten wurde die Suspension auf einer auf 0°C temperierten Vakuum-Saugnutsche mit 250µm-Propyltex-Filtergewebe Fest-Flüssig getrennt. Die dabei entstandene Mutterlauge (Filtrat, 380g) weist eine Zu-
10 sammensetzung nach Tabelle 5 auf. Diese Mutterlauge ist an Acrylsäure stärker verarmt als an Wasser.

Tabelle 5

Name		Filtrat
Wasser	%	36,9
Hydrochinon	%	0,072
Essigsäure	%	3,379
Furfural	%	0,0251
Benzaldehyd	%	0,0308
Propionsäure	%	0,010
Acrolein	%	0,0113
Protoanemin	%	0,0170
Acrylsäure	%	57,984
D-Acrylsäure	%	1,047
MSA	%	0,035
Sonstige	%	0,489
Ges. Nebenk.	%	5,1162

Auf der Saugnutsche wurden zwei verschiedene Kristall-
5 habiti (einmal klar weiß und einmal milchig) mit unter-
schiedlichen Schmelztemperaturen und Schmelzverhaltens
beobachtet. Die 214g restfeuchten Kristalle auf der
Saugnutsche zeigt die Zusammensetzung nach Tabelle 6.

Tabelle 6

Name		Kristalle vor dem Waschen (filterfeucht)
Wasser	%	23,4
Hydrochinon	%	0,039
Essigsäure	%	2,364
Furfural	%	0,0161
Benzaldehyd	%	0,0183
Propionsäure	%	0,009
Acrolein	%	0,0092
Protoanemin	%	0,0107
Acrylsäure	%	72,926
D-Acrylsäure	%	0,799
MSA	%	nicht messbar
Sonstige	%	0,409
Ges. Nebenk.	%	3,674

Die filterfeuchten Kristalle nach Tabelle 6 wurden mit einer Menge von 200g auf 0°C temperierten VE-Wasser gewaschen. Der so erhaltene Filterkuchen zeigt die in Tabelle 7 aufgeführte Zusammensetzung.

Tabelle 7

Name		Kristalle vor dem Waschen (filterfeucht)
Wasser	%	38,8
Hydrochinon	%	0,010
Essigsäure	%	1,005
Furfural	%	0,0055
Benzaldehyd	%	0,0067
Propionsäure	%	0,004
Acrolein	%	0,0024
Protoanemin	%	0,0037
Acrylsäure	%	59,707
D-Acrylsäure	%	0,393
MSA	%	0,014
Sonstige	%	0,048
Ges. Nebenk.	%	1,493

Die vorstehenden Mengenangaben wurden gaschromatographisch bestimmt.

5

In diesem Beispiel wurde eine signifikante Abreicherung der die wässrig Acrylsäure begleitenden Nebenprodukte

aus der Synthese der Acrylsäure erreicht, wie sich aus dem Vergleich der Gesamt-Nebenkomponenten (Ges. Nebenb.) ergibt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von einer Zusammensetzung beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens eine Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusammensetzung einen Wassergehalt im Bereich von 0,55 bis 90, bezogen auf die Zusammensetzung, aufweist zu einer gereinigten Phase, beinhaltend (Meth)Acrylsäure und mindestens eine Verunreinigung, wobei in der gereinigten Phase die Menge an mindestens einer Verunreinigung weniger als 7 Gew.-%, bezogen auf die (Meth)Acrylsäure in der gereinigten Phase, beinhaltet, aufweisend eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:
- a) (Meth)Acrylsäure wird aus der Zusammensetzung unter Bildung einer Suspension, beinhaltend eine Mutterlauge und (Meth)Acrylsäurekristalle, auskristallisiert;
- b) (Meth)Acrylsäurekristalle werden von der Mutterlauge abgetrennt;
- c) mindestens ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle wird zu einer Schmelze aufgeschmolzen; und

d) ein Teil der Schmelze wird dem Schritt a) oder dem Schritt b) zurückgeführt und wobei der nicht zurückgeführte Teil der Schmelze als eine abgetrennte (Meth)Acrylsäure vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in dem Schritt a) (Meth)Acrylsäure zumindest teilweise zu einem Kristall mit einer Kristallstruktur mit einer Oberfläche mit mindestens einer an der Oberfläche befindlichen Ausnehmung auskristallisiert, wobei die Kristallstruktur ein orthorombisches Bravais-Kristallgitter mit Raumgruppe Ibam, kristallographische Daten $a=9,952$ A, $b=11,767$ A und $c=6,206$ A aufweist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 wobei in dem Schritt a) die Mutterlauge zumindest 60 Gew.-% (Meth)Acrylsäure und Wasser aufweist, wobei die Wasserkonzentration der Mutterlauge im Bereich von 10 und 90 Gew.-% liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäurekristalle im Gegenstrom von

im Gegenstrom von der zurückgeführten Schmelze gewaschen werden.

- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schmelze in einem separaten Reinigungsverfahren gereinigt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die (Meth)Acrylsäurekristalle aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zugeführt werden.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verfahren mindestens zwei Verfahrensstufen aufweist, die jeweils die Schritte a) bis d) aufweisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:

- (α 1) abgetrennte (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 5 (α 2) abgetrennte (Meth)Acrylsäure aus einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt;
- 10 (α 3) Mutterlauge einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (α 4) Mutterlauge einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt.
- 15
9. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten eine (Meth)Acrylsäure-Syntheseeinheit, eine Destillationsvorrichtung und eine Aufreinigungsvorrichtung, die eine Vorrichtungseinheit aufweist, welche die Merkmale (δ 1) bis (δ 4) umfasst:
- 20
- (δ 1) die Vorrichtungseinheit weist einen Kristallisationsbereich, einen Trennbereich,
- 25

einen Aufschmelzer, und mindestens drei Führungen auf;

(82) der Kristallisationsbereich ist mit dem Trennbereich über eine erste Führung verbunden;

(83) der Trennbereich ist mit dem Aufschmelzer über eine zweite Führung verbunden;

(84) der Aufschmelzer ist mit dem Kristallisationsbereich über eine dritte Führung oder mit dem Trennbereich über eine vierte Führung verbunden;

wobei die Aufreinigungsvorrichtung einen Zu-
lauf aufweist, der eine Zusammensetzung,
beinhaltend (Meth)Acrylsäure, mindestens eine
Verunreinigung und Wasser, wobei die Zusam-
mensetzung einen Wassergehalt im Bereich von
0,55 bis 90, vorzugsweise von 7 bis 50 und
besonders bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-%, be-
zogen auf die Zusammensetzung, aufweist,
führt.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, wobei die
(Meth)Acrylsäuresyntheseeinheit und die Auf-
reinigungsvorrichtung ohne eine Destillati-
onsvorrichtung miteinander verbunden sind.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei die Vorrichtungseinheit eine separate Reinigungsvorrichtung aufweist.

5

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine erste Rückführung für abgetrennte (Meth)Acrylsäure verbunden ist.

10

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine zweite Rückführung für abgetrennte Mutterlauge verbunden ist.

15

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, gekennzeichnet durch mindestens zwei Vorrichtungseinheiten gemäß den Merkmalen (δ1) bis (δ4), die durch mindestens eine Verbindungsleitung verbunden sind, wobei die Verbindungsleitung eine Zuleitung oder eine Rückleitung ist, und wobei mindestens eines der folgenden Merkmale (ε1) bis (ε4) erfüllt ist:

20

25

- (ε1) der Trennbereich einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
- 5 (ε2) der Aufschmelzer einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
- 10 (ε3) der Trennbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden;
- 15 (ε4) der Aufschmelzer einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden.
15. Vorrichtung zur Polymerisation von (Meth)Acrylsäure, beinhaltend eine Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure nach einem der Ansprüche 9 bis 14 und eine Polymerisationseinheit, wobei die Aufreinigungsvorrichtung der Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure mit der Polymerisationseinheit verbunden ist.
- 20
- 25

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verfahren in einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14 erfolgt.
- 5 17. (Meth)Acrylsäure, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder 16.
- 10 18. Verfahren zur Herstellung eines auf (Meth)Acrylsäure basierenden Polymers, wobei eine (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 17 polymerisiert wird.
- 15 19. Polymer, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 18.
- 20 20. Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhaltend (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 17 oder einem Polymer nach Anspruch 19.

21. Verwendung der (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 17 oder einem Polymer nach Anspruch 19 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung.

Fig. 1

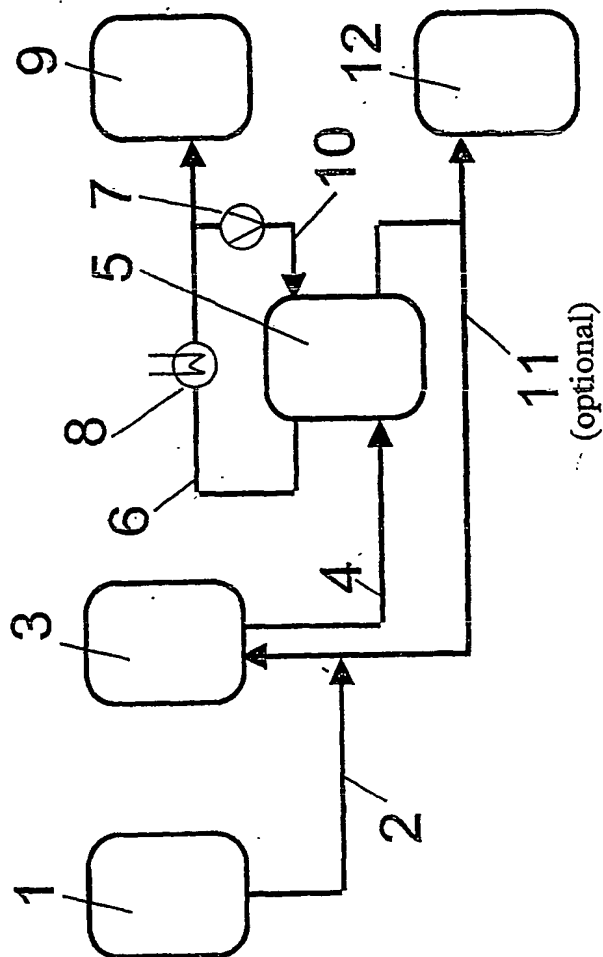


Fig. 2

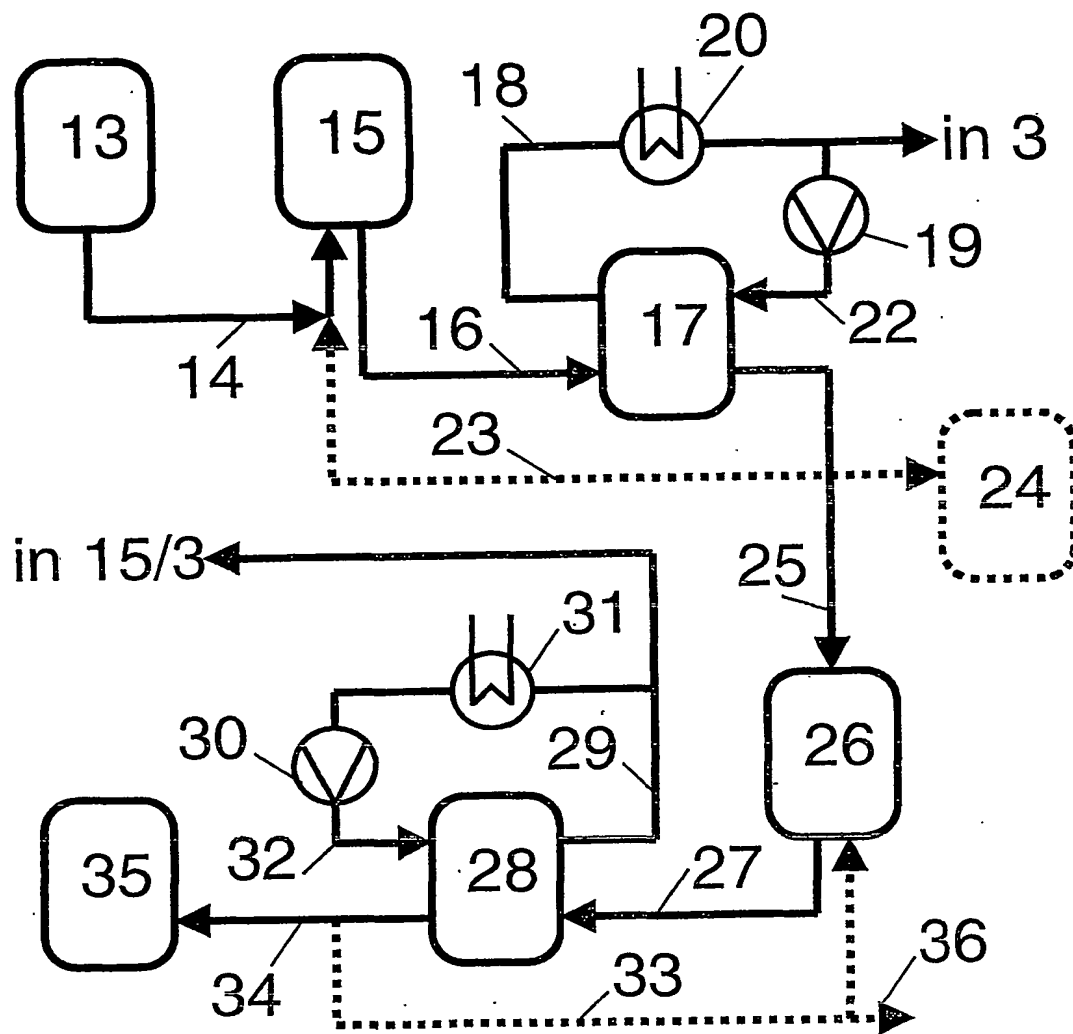
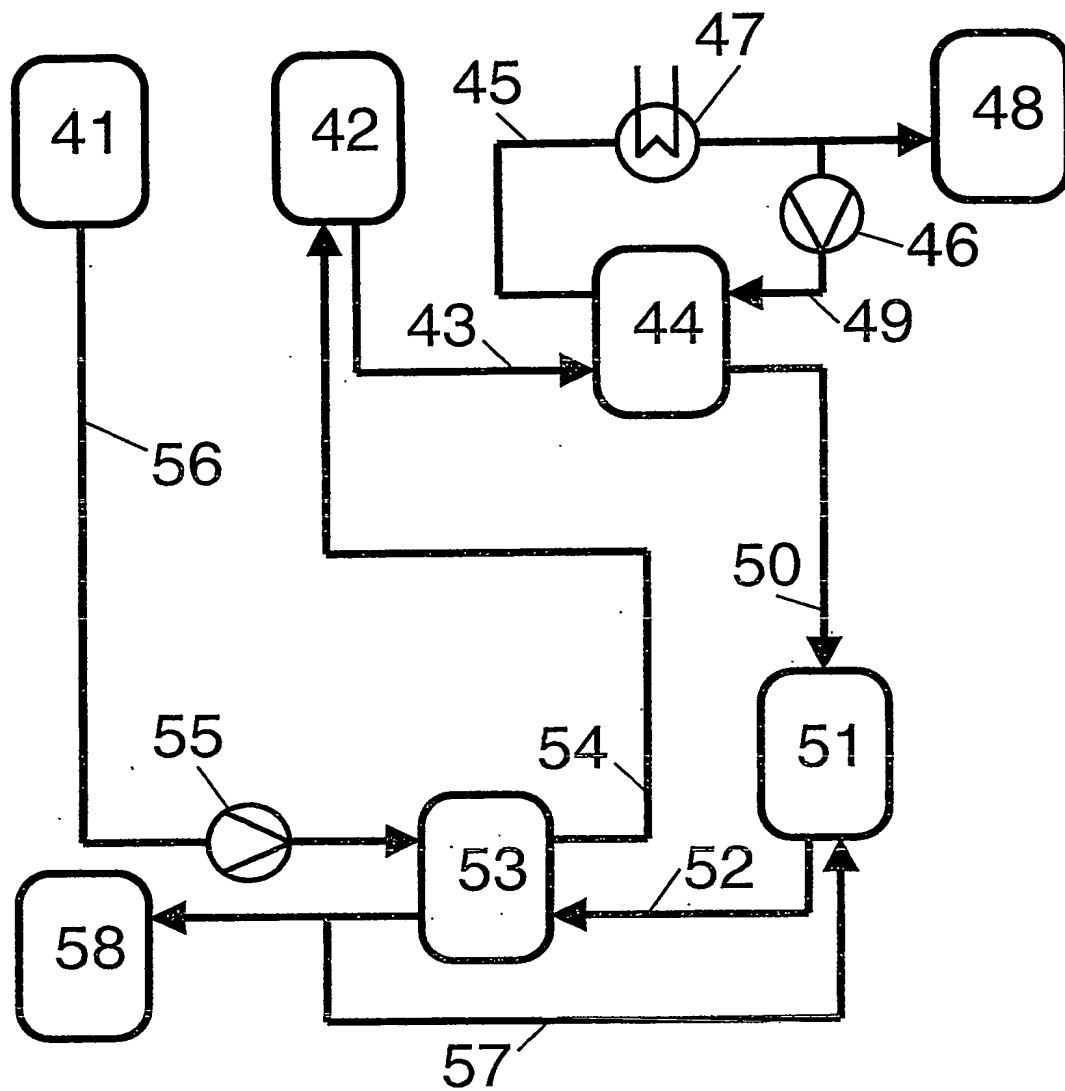


Fig. 3



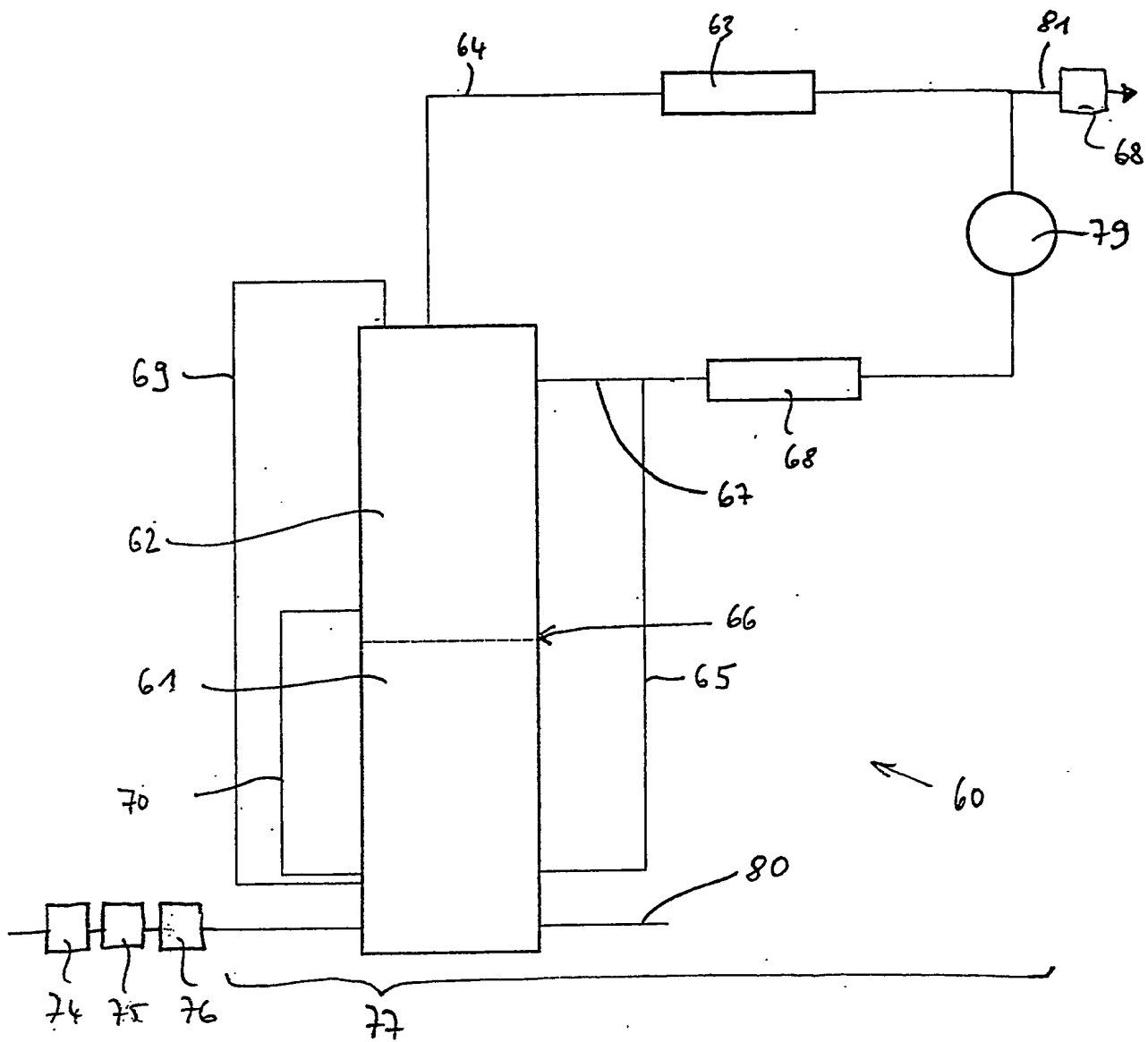


Fig. 4

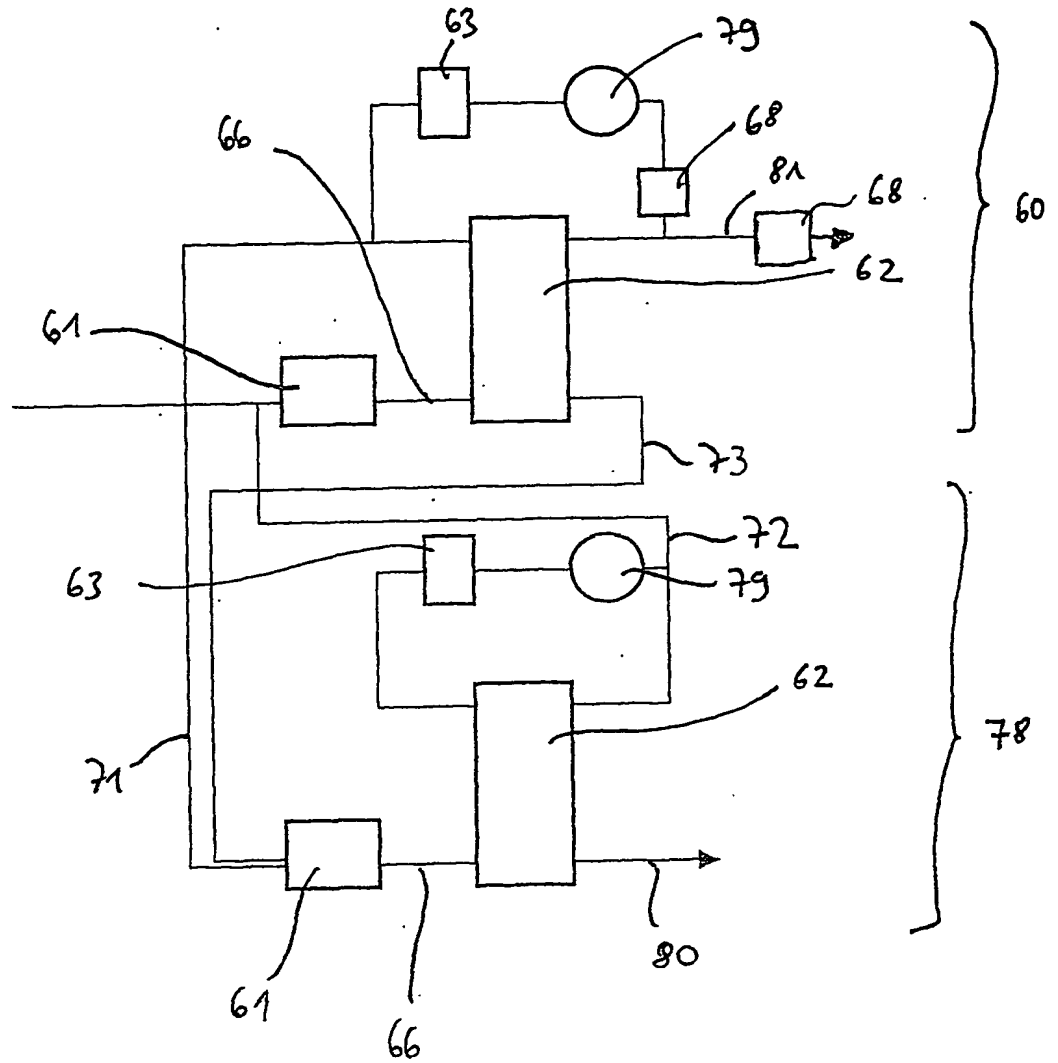


Fig. 5

77 ↗

Fig. 6



Fig. 7



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 8

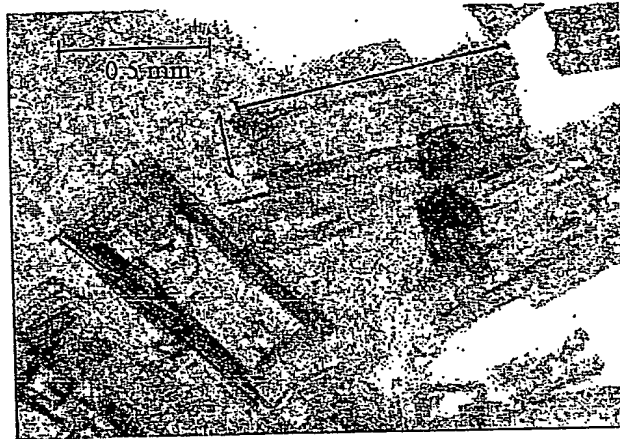
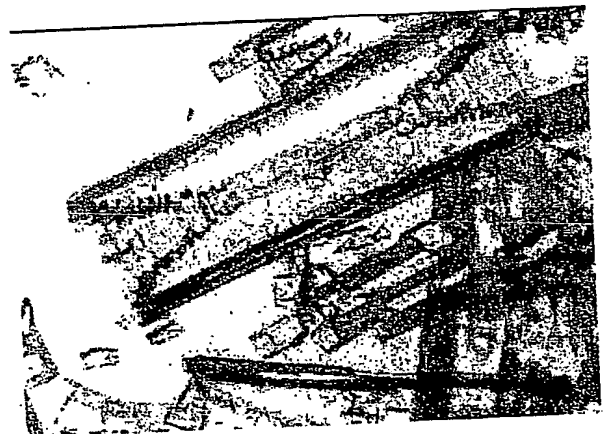
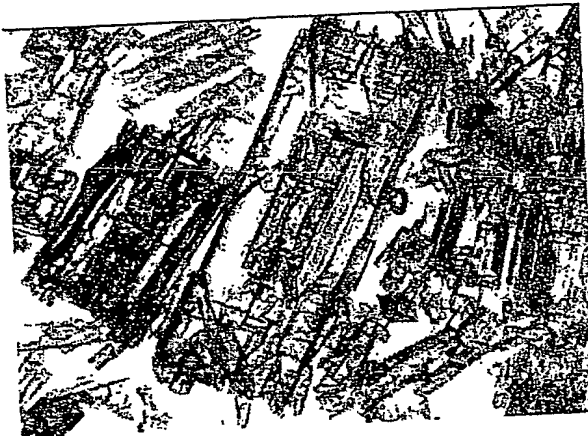


Fig. 9



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.
PCT/EP 03/02753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/43 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 780 568 A (PASCOE RALPH F) 25 October 1988 (1988-10-25) claim 1 column 2, line 33-40	1,9
A	EP 0 616 998 A (SULZER CHEMTECH AG) 28 September 1994 (1994-09-28) cited in the application the whole document	1,9
A	DE 197 40 252 A (BASF AG) 18 March 1999 (1999-03-18) cited in the application the whole document	1,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2003

Date of mailing of the international search report

18/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International patent family members

International Publication No

PCT/EP 99/02753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4780568	A	25-10-1988	NONE
EP 0616998	A	28-09-1994	CN 1105014 A , B 12-07-1995
		DE 59400240 D1 05-06-1996	
		EP 0616998 A1 28-09-1994	
		ES 2086990 T3 01-07-1996	
		JP 2958673 B2 06-10-1999	
		JP 7048311 A 21-02-1995	
		KR 219943 B1 01-09-1999	
		US 5504247 A 02-04-1996	
DE 19740252	A	18-03-1999	DE 19740252 A1 18-03-1999
		AU 9539198 A 05-04-1999	
		BR 9811781 A 12-09-2000	
		CA 2303445 A1 25-03-1999	
		CN 1275972 T 06-12-2000	
		DE 59803651 D1 08-05-2002	
		WO 9914181 A1 25-03-1999	
		EP 1015410 A1 05-07-2000	
		ES 2175794 T3 16-11-2002	
		JP 2001516736 T 02-10-2001	
		TW 490455 B 11-06-2002	
		US 6448439 B1 10-09-2002	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/02753

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/43 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 780 568 A (PASCOE RALPH F) 25. Oktober 1988 (1988-10-25) Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 33-40	1,9
A	EP 0 616 998 A (SULZER CHEMTECH AG) 28. September 1994 (1994-09-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,9
A	DE 197 40 252 A (BASF AG) 18. März 1999 (1999-03-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationaler Patentezeichen

PCT/EP 03/02753

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4780568	A	25-10-1988	KEINE
EP 0616998	A	28-09-1994	CN 1105014 A , B DE 59400240 D1 EP 0616998 A1 ES 2086990 T3 JP 2958673 B2 JP 7048311 A KR 219943 B1 US 5504247 A
			12-07-1995 05-06-1996 28-09-1994 01-07-1996 06-10-1999 21-02-1995 01-09-1999 02-04-1996
DE 19740252	A	18-03-1999	DE 19740252 A1 AU 9539198 A BR 9811781 A CA 2303445 A1 CN 1275972 T DE 59803651 D1 WO 9914181 A1 EP 1015410 A1 ES 2175794 T3 JP 2001516736 T TW 490455 B US 6448439 B1
			18-03-1999 05-04-1999 12-09-2000 25-03-1999 06-12-2000 08-05-2002 25-03-1999 05-07-2000 16-11-2002 02-10-2001 11-06-2002 10-09-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.